

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 22 MAI 1911.

PRÉSIDENTE DE M. ARMAND GAUTIER.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

GÉOLOGIE. — *Sur l'existence, dans l'Apennin ligure au nord-ouest de Gênes, d'un passage latéral de la série cristallophyllienne dite des schistes lustrés à la série sédimentaire ophiolitique de l'Apennin.* Note de MM. **PIERRE TERMIER** et **JEAN BOUSSAC**.

Dans un voyage tout récent qui avait pour but l'étude structurale de la Ligurie et la résolution du problème, naguère posé par l'un de nous ⁽¹⁾, de la séparation tectonique de l'Apennin et des Alpes, nous avons d'abord cherché à vérifier l'existence et à définir la nature de la ligne qu'on voit, sur les Cartes géologiques de la région ligure ⁽²⁾, courir du sud au nord, de Sestri Ponente à Voltaggio, comme une frontière géologique de grande importance. A l'ouest de cette ligne s'étend un vaste pays de *calcschistes micacés* et de *pietre verdi*; ou, comme disent les géologues français, un pays de *schistes lustrés* et de *roches vertes*, occupé par l'affleurement d'une puissante série cristallophyllienne dans laquelle s'intercalent de nombreux amas, parfois énormes, de gabbro et de serpentine. A l'est, s'ouvre un pays tout

(1) P. TERMIER, *Les problèmes de la Géologie tectonique dans la Méditerranée occidentale* (Revue générale des Sciences pures et appliquées, numéro du 30 mars 1911).

(2) A. ISSEL et S. SQUINABOL, *Carta geol. della Liguria e dei territori confinanti*, Gênes, 1890. — Cette Carte, à l'échelle de $\frac{1}{200000}$, est, actuellement encore, la meilleure représentation géologique de l'ensemble de la Ligurie à l'est de Cogoleto. Pour la région ligure située à l'ouest de Cogoleto, la *Carta geologica delle Alpi occidentali*, à l'échelle de $\frac{1}{400000}$, publiée en 1908 par le R. Ufficio geologico, nous semble préférable.

autre : les terrains n'y sont plus cristallophylliens; ce sont des sédiments de types très ordinaires, schistes et calcaires surtout, grès quelquefois, formant une série très épaisse, elle aussi, et d'aspect incroyablement monotone, où s'intercalent également des roches vertes, fort semblables à celles des schistes lustrés. Cette deuxième série s'en va très loin vers le sud-est, à travers la plus grande partie de la chaîne apennine : c'est la *série ophiolitique* de l'Apennin, très pauvre en fossiles, rapportée par la plupart des géologues italiens à l'Éocène, bien que les rares fossiles qu'on y a découverts paraissent être plutôt d'âge crétacé⁽¹⁾. Il est probable que, en réalité, la série ophiolitique de l'Apennin est une *série compréhensive non métamorphique*, de même que les schistes lustrés sont une *série compréhensive cristallophyllienne*.

Un fait curieux, signalé dès 1884 par MM. L. Mazzuoli et A. Issel et récemment rappelé et précisé dans une Note de M. G. Rovereto⁽²⁾, est, le long ou au voisinage presque immédiat de cette sorte de frontière géologique, la présence d'une chaîne de lambeaux, ou d'îlots, de calcaires triasiques. L'âge triasique de ces calcaires n'est d'ailleurs pas douteux, M. de Stefani et plus tard M. Rovereto y ayant trouvé des *Gyroporelles*.

Y a-t-il vraiment séparation nette et brusque entre la série cristallophyllienne des schistes lustrés et la série ophiolitique apennine ? N'y aurait-il pas plutôt un passage graduel, par métamorphisme croissant, de l'une des séries à l'autre ? S'il y a séparation nette et brusque, comme on l'admet généralement, est-ce par un contact stratigraphique, ou par un contact tectonique ? Quel est, en tout cas, le rôle exact des lambeaux triasiques dessinés sur la Carte de MM. Issel et Squinabol et récemment décrits par M. Rovereto ? Telles étaient les questions à résoudre.

Il nous a tout d'abord paru évident que chacun des lambeaux triasiques est un dôme, ou, plus exactement, que les divers lambeaux triasiques, formant une chaîne alignée du sud au nord, sont les affleurements d'un seul et même anticlinal, tantôt *ennoyé*, tantôt surélevé. Cette conclusion, qui résultait déjà de la seule allure des contours du Trias sur la Carte, s'impose absolument quand on étudie la façon dont les amas se terminent au nord ou sud ; et M. Rovereto, dans la Note récente déjà citée, exprime à cet égard

(¹) F. SACCO, *Les formations ophitiformes du Crétacé* (Bull. de la Soc. belge de Géologie, t. XIX, 1905, p. 247-266). — Cette Note rappelle et résume les travaux antérieurs de M. Sacco sur la question de l'âge de la série ophiolitique apennine.

(²) G. ROVERETO, *La zona di ricoprimento del Savonese e la questione dei calciscisti* (Bollett. della Soc. geol. italiana, t. XXVIII, 1909, p. 389-418).

le même avis que nous. Les calcaires qui affleurent ainsi ont le faciès habituel des calcaires à *Gyroporelles* des Alpes. Très massifs, de couleur blanche à l'extérieur avec des taches et des bandes jaune clair, ils ont, dans la cassure, une teinte gris sombre; près d'Isoverde, ils sont associés à un peu de gypse et à des cargneules; çà et là, ils renferment des intercalations de schistes gris ou noirs, peu épaisses, et même, dans les deux carrières de San Martino, des bancs gréseux dont nous reparlerons tout à l'heure. Nous n'avons observé ni quartzites, ni *marbres phylliteux* du type Vanoise. La largeur des affleurements triasiques varie de zéro à 800^m, le maximum étant au nord-ouest d'Isoverde. Les bancs calcaires sont souvent verticaux. Leur inclinaison, quand ils ne sont pas verticaux, est très forte et s'abaisse rarement au-dessous de 45°. Quand le dôme est allongé, comme à la Madonna di Gazzo, la plongée générale est vers l'est; quand il a une forme ronde ou ovale, la plongée des assises, près des bords, est toujours *péridinale* tout en restant très forte, et c'est ce qu'on observe nettement pour la terminaison nord du dôme d'Isoverde, près de Pietra Lavezzara. Au nord du village de San Martino, sous le col de Caffarella, le Trias disparaît, comme en un tunnel, sous sa couverture schisteuse, ce qui est la démonstration péremptoire de l'allure anticlinale. Partout où le Trias confine à des terrains stratifiés, cristallophylliens ou non, il y a *concordance absolue* entre ceux-ci et les calcaires triasiques. Quand il confine à des roches vertes, ce qui est très fréquent, les roches vertes sont laminées, parfois même fragmentées, et prennent une allure schisteuse, parallèle à l'allure des calcaires.

Si l'on rapproche ce premier groupe de faits incontestables de cette donnée de la Carte Issel-Squinabol que le Trias est tantôt à la limite des deux séries schisteuses, tantôt en pleine série apennine, et de cette allégation de M. Rovereto (*loc. cit.*) qu'au nord d'Isoverde le Trias est entièrement entouré de schistes éocènes, on est d'ores et déjà porté à penser qu'il y a sur le Trias *une seule couverture schisteuse*, graduellement envahie, de l'est à l'ouest, par le métamorphisme. Cette présomption, loin d'être infirmée par l'observation directe, se change très vite en conviction quand on parcourt le terrain.

La plupart du temps, MM. Issel et Squinabol ont placé la limite des deux séries schisteuses, la cristallophyllienne et l'apennine, soit le long d'un dôme allongé de Trias, comme à Gazzo, soit à la limite des grands massifs de roches vertes: dans les deux cas, c'est arbitraire, puisque le Trias est marqué, parfois, en pleine série apennine, et puisqu'il y a des roches vertes, *et les mêmes*, dans les deux séries. L'arbitraire est plus grand encore,

et la limite paraît entièrement fantaisiste, lorsqu'il n'y a, pour la préciser, ni présence de Trias, ni bord d'un grand massif de gabbro ou de serpentine.

En réalité, il y a *passage graduel*, par graduelle invasion de cristallinité, entre la série apennine et la série des schistes lustrés. Nos observations à cet égard ne nous ont pas laissé le moindre doute. Une seule série schisteuse, ici métamorphique, là non métamorphique, repose en concordance sur le Trias; et le Trias affleure, en anticlinal, dans les déchirures de cette série schisteuse, précisément dans la zone de passage, dans la zone de métamorphisme grandissant, dans la zone de semi-métamorphisme. Cette zone de passage a une largeur très variable. Sur l'arête du col de Caffarella, à partir de ce village et en marchant vers l'est, on foule sur plus de 2^{km} de parcours des schistes et des calcaires semi-cristallins, tantôt de type apennin, tantôt de type schistes lustrés. De Langasco aux Molini de Voltaggio, la grande route, quand elle n'est pas dans les roches vertes, se tient constamment dans des terrains semi-métamorphiques, les mêmes qui entourent la terminaison nord-est du dôme triasique d'Isoverde. Et quand on va, par le Monte Calvo, de la Bocchetta à Busalla, on ne sait vraiment où placer la limite du métamorphisme : tout le Monte Calvo est en terrains semi-cristallins, et la cristallinité d'origine métamorphique ne disparaît guère qu'à 2^{km} à l'ouest de Busalla. La largeur de la zone de passage est ici de plus de 3^{km}. Par contre, dans le fond de la vallée de San Martino, le type non métamorphique des calcaires et des schistes persiste jusqu'au bord du dôme triasique; et, dès qu'on a traversé ce dôme, on trouve exclusivement des termes très cristallins : on a ici l'illusion de deux séries différentes, séparées par le Trias, mais il suffit de monter au village de San Martino pour voir, dans la série de l'est, apparaître et rapidement grandir le métamorphisme.

Les caractères de cette invasion du métamorphisme sont les suivants : les calcaires marneux noirs, à cassure compacte ou terreuse, se transforment graduellement en des calcaires cristallins noirs à patine blanchissante qui se débitent fréquemment en plaquettes et qui, peu à peu, deviennent plus cristallins, plus clairs, plus zonés de silice ou de bandes phylliteuses, plus semblables, en un mot, aux marbres des schistes lustrés; les schistes noirs, argileux, parfois riches en petits micas flottés, souvent gaufres ou plissotés, souvent ardoisiers et luisants, mais nullement métamorphiques, qui forment l'élément prédominant de la série apennine à Pontedecimo, à Mignianego, à Busalla, deviennent de plus en plus satinés, perdent leur mica détritique, se changent en des micaschistes à zones quartzeuses et à zones calciteuses, c'est-à-dire peu à peu en des schistes lustrés véritables. Sur l'arête de Caffarella et de San Stefano, les calcaires cristallins noirs, les micaschistes, les calcschistes micacés alternent avec des

schistes noirs encore argileux, et même avec des schistes noirs à mica détritique. Il en est de même aux environs de la Bocchetta, au Monte Calvo et tout autour de la terminaison nord-est du dôme d'Isoverde. Quant aux roches vertes, là où elles sont serpentine ou gabbro, et c'est le cas le plus fréquent, aucune différence appréciable ne nous a semblé introduite par le métamorphisme : le seul changement sensible paraît être la disparition du type diabase, fréquent dans les terrains apennins, et son remplacement par des roches recristallisées, sortes d'amphibolites.

Ainsi, pas de séparation nette, mais bien un passage graduel entre les terrains apennins et les schistes lustrés; cette série unique reposant sur le Trias, en parfaite concordance; et cet ensemble affecté, entre Sestri Ponente et Voltaggio, d'un brusque anticlinal dirigé du sud au nord : telles sont nos conclusions. Les conséquences en sont fort importantes.

D'abord, c'est la démonstration irréfutable de l'âge *compréhensif* des schistes lustrés, conformément à ce que l'un de nous enseigne depuis 12 ans. Les schistes lustrés sont une série compréhensive qui embrasse, sous un faciès uniforme, tous les terrains depuis le Trias supérieur jusqu'à l'Éocène inclusivement. A Serra, près de la M^a di Gazzo, à Gallaneto et à Isoverde, il y a, à la base de la série semi-métamorphique, des calcaires cristallins noirs qui sont très probablement du Trias supérieur⁽¹⁾ et qui appartiennent déjà au complexe schistes lustrés; d'autre part, personne ne peut douter que la série apennine ne comprenne des terrains crétacés et éocènes; et chacun sait enfin que le complexe schistes lustrés a fourni, dans les Alpes piémontaises, des fossiles jurassiques.

C'est, en second lieu, une leçon sur l'invasion d'une série sédimentaire par le métamorphisme, à rapprocher de la leçon donnée, il y a 20 ans, par le Permo-houiller de la Vanoise. Il faut retenir, entre autres choses, ceci, que les amas ophiolitiques, dans les schistes lustrés, sont *antérieurs au métamorphisme* et non pas dus, comme nous l'avons cru longtemps, à la cause même qui a produit celui-ci.

C'est, enfin, la démonstration de l'inexistence d'une séparation tectonique dans la région de Sestri Ponente. Le pays de schistes lustrés fait encore partie de l'Apennin; et la limite de l'Apennin et des Alpes est donc reculée vers l'ouest, tout au moins jusqu'à Savone.

Mais, dans cet Apennin métamorphique posé sur le Trias, il y a des symptômes indéniables de déplacements horizontaux : laminage des roches

(1) A Serra, séparés du Trias moyen par un amas de serpentine, ces calcaires alternent avec des cargneules, des calcschistes et des calcaires à zones siliceuses.

vertes près du contact avec le Trias; brèches de friction dans le Trias, sur le bord ouest de la carrière nord de San Martino; présence *dans* le Trias, aux deux carrières nord et sud de San Martino, d'une intercalation de psammites et de grès d'un type étrange, pas du tout triasique, et qui pourraient bien être crétacés ou éocènes.

PRÉSENTATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la formation d'une liste de deux candidats qui sera présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique pour la Chaire de *Physiologie générale* vacante au Muséum d'Histoire naturelle par le décès de M. Gréhan.

A ce premier tour de scrutin, destiné à la désignation du candidat de première ligne, le nombre de votants étant 55,

MM. Lapicque obtient	25 suffrages
Tissot » 	24 »
Bohn » 	2 »
Nicloux » 	1 suffrage

Il y a 3 bulletins blancs.

Aucun candidat n'ayant réuni la majorité absolue des suffrages, il est procédé à un second tour de scrutin. Le nombre de votants étant 53,

MM. Lapicque obtient	25 suffrages
Tissot » 	25 »
Nicloux » 	2 »
Bohn » 	1 suffrage

Aucun candidat n'ayant réuni la majorité absolue des suffrages, il est procédé à un troisième tour de scrutin. Le nombre de votants étant 49,

MM. Tissot obtient	25 suffrages
Lapicque » 	22 »

Il y a 2 bulletins blancs.

Au premier tour de scrutin, destiné à la désignation du candidat de seconde ligne, le nombre de votants étant 44,

MM. Lapicque obtient	21 suffrages
Nicloux » 	14 »
Bohn » 	6 »
Doyon » 	2 »

Il y a 1 bulletin blanc.

Aucun candidat n'ayant réuni la majorité absolue des suffrages, il est procédé à un second tour de scrutin. Le nombre des votants étant 42,

MM. Lapicque obtient	24 suffrages
Nicloux » 	17 »
Bohn » 	1 suffrage

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Instruction publique comprendra :

<i>En première ligne</i>	M. TISSOT
<i>En seconde ligne.</i>	M. LAPICQUE

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les Ouvrages suivants :

1° *Description géométrique détaillée des Alpes françaises*, par PAUL HELBRONNER, t. I. (Présenté par M. Bassot.)

2° *Le ciel et l'atmosphère*, par L. HOULLEVIGUE. (Présenté par M. E. Bouty.)

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Sur la longueur d'onde de la raie solaire b_2 .*

Note de M. **A. PEROT** et de M^{lle} **LINDSTEDT**, présentée par M. H. Deslandres.

Les résultats que nous avons l'honneur de présenter à l'Académie sont relatifs à la longueur d'onde de la raie b_2 du magnésium émise par les différentes régions du Soleil. Ils ont été obtenus par les procédés interférentiels

antérieurement décrits et appliquée par l'un de nous à l'une des raies du fer⁽¹⁾. Toutefois à la suite des premiers résultats obtenus, toute notre attention s'est portée sur la recherche de la longueur d'onde émise par les différents points de l'équateur solaire d'une part, et du méridien dirigé vers la Terre de l'autre. Comme il s'agissait ici plus particulièrement de mettre en évidence des mouvements d'ensemble des centres d'absorption, il était intéressant de déterminer la longueur d'onde pour des régions du Soleil relativement grandes, de manière à éviter l'influence des perturbations locales. A cet effet, l'image solaire ayant environ 36^{mm} de diamètre, la lumière était prélevée à l'aide d'un trou de 3^{mm} de diamètre, dont la surface est à peu près les $7 \cdot 10^{-3}$ de celle de l'image. La longueur d'onde obtenue a été toujours considérée comme correspondant au centre du trou, quoique, aux environs du bord, par suite de la diminution d'éclat du disque lorsqu'on s'écarte du centre, cette manière d'opérer soit inexacte.

Les expériences, rendues difficiles par suite de l'état du ciel cet hiver, ont été faites à des époques assez distantes en général les unes des autres, de sorte que le résultat obtenu n'est pas particulier à un ensemble de jours rapprochés les uns des autres. Chaque pose relative à une région du Soleil a été encadrée entre deux poses faites avec le centre; nous combinions ces deux poses entre elles pour les comparer à la pose intermédiaire; de ce fait les difficultés venant de petites variations de l'étalon se trouvent très réduites. La durée des poses, assez grande en hiver, nécessitait l'emploi de ce mode opératoire. Les résultats indiqués sur la courbe que nous donnons ci-après sont, pour certains, la moyenne de 10 poses faites à des jours différents; ils ont été fournis chacun par environ 150 lectures au comparateur spécial employé, correspondant à 300 pointés.

La courbe qui accompagne cette Note a été construite en portant en abscisses les distances des points étudiés au centre du Soleil et en ordonnées les différences de la longueur d'onde d'un point avec celle du centre.

On voit d'abord qu'aucun déplacement vers le rouge n'a apparu à la distance minimum du bord que nous ayons étudiée ($1^{\text{mm}},5$, soit $0,084$ du rayon); ce résultat est identique avec celui que M. Walter Adams a trouvé⁽²⁾; la forme de la courbe AMB diffère complètement de celle trouvée pour le fer qui, dans sa région centrale et moyenne, est une droite telle que ANB. Si l'on fait la différence entre les ordonnées de la courbe et celles de CD, on

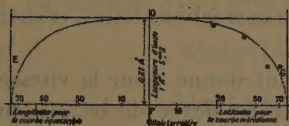
(¹) A. PEROT, *Comptes rendus*, 4 juillet 1910.

(²) WALTER ADAMS, *Astrophysical Journal*, janvier 1910.

trouve un arc d'ellipse EOG, donnant un déplacement OP vers le rouge de de 0,027 Ångström pour le centre.

La courbe donnée par les points du méridien dirigé vers la Terre est identique à cette ellipse.

Or, si les centres d'absorption de la raie b_2 sont animés d'un mouvement centripète, en plus de leur mouvement de rotation, les longueurs d'onde aux différents points doivent bien être représentées par des courbes de ce genre; la vitesse centripète serait $1^{\text{km}},57$ par seconde. Ce mouvement est analogue à celui que M. St. John a trouvé récemment pour la raie K_3 du calcium (1). Le fait que la courbe méridienne est elliptique montre que ce mouvement est général, il n'y a pas de vitesses centrifuges sur le disque solaire, car alors la forme de la courbe ne serait pas une ellipse.



fente, l'étalon, une lentille de concentration qui forme un système afocal avec l'objectif de projection; en avant de cette lentille et à son foyer, nous avons placé un diaphragme en cuivre réglable, dont l'image se forme sur la fente et qui limite les anneaux solaires, n'en laissant subsister que trois en général; entre ce diaphragme et la lentille se trouve une lame de verre très mince L , plane, légèrement argentée, inclinée à 45° sur l'axe du faisceau et donnant sur la fente l'image d'un diaphragme complémentaire du premier placé à 90° de celui-ci. Ce second diaphragme est éclairé par la source terrestre et, dans le système d'anneaux qu'il laisse passer, les trois premiers manquent. Le Soleil et l'arc éclairant simultanément l'appareil, nous obtenons à la fois les anneaux du Soleil et ceux de l'arc; les erreurs provenant d'une variation possible de l'épaisseur de l'étalon quand le Soleil l'échauffe, sont ainsi éliminées.

Connaissant l'épaisseur de l'étalon, la longueur d'onde de la raie b_2 , le facteur qui permet de passer de la mesure du diamètre d'un anneau à sa valeur en radians, on calcule facilement, étant donné le diamètre d'un anneau d'ordre N de la raie terrestre, le diamètre de celui qui correspond à un anneau d'ordre $N + p$; l'anneau solaire d'ordre $N + p$ étant mesuré, on tire de la comparaison des diamètres des anneaux solaires et terrestres, la différence de longueur d'onde des deux raies.

Nous avons trouvé ainsi que la longueur d'onde de la raie terrestre est plus petite que celle de la raie solaire, toutes corrections faites, d'environ $6 \cdot 10^{-3}$ Angström.

Les mesures faites le long de l'équateur ont donné pour la vitesse de rotation des centres absorbants une valeur plus élevée de $0,4$ pour le magnésium que pour le fer, comparable à celle que l'un de nous a trouvée pour les raies 5349 et 6122 du calcium ⁽¹⁾ et plus faible de $0,4$ que celle de l'hydrogène ⁽²⁾.

Nous ferons remarquer que ces valeurs, déterminées à l'aide de points suffisamment distants des bords du disque solaire, sont sans doute à peu près indépendants des effets perturbateurs possibles, tels que la courbure des trajectoires et la dispersion anormale dont l'influence doit être surtout sensible pour les grandes incidences.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur certains groupes commutatifs et pseudo-nuls de quantités hypercomplexes.* Note de M. LÉON AUTONNE, présentée par M. C. Jordan.

Dans mes deux Notes précédentes (13 juin et 12 décembre 1910), dont on conservera la terminologie et les notations, ont été étudiés les groupes (ϵ) ,

⁽¹⁾ A. PEROT, *Comptes rendus*, 10 août 1908.

⁽²⁾ A. PEROT, *Comptes rendus*, 8 août 1910.

commutatifs et pseudo-nuls, généraux. Parmi ces groupes (ϵ) , on peut distinguer deux catégories, qui paraissent présenter des particularités intéressantes.

Supposons que le déterminant caractéristique $|\rho E - S_x|$, décomposé en ses Elementarteiler, admette g_i fois le facteur ρ^{p_i} $\{i = 0, 1, \dots, k$; $p_0 = p$; $g_0 = g$; $m = \sum_i p_i g_i$; $p > p_1 > \dots > p_k$. On a $S_x^p = 0$; $x^{p+1} = 0$. Reprenons les nombres h_λ $\{\lambda = 1, 2, \dots, p\}$, définis comme dans ma Note du 12 décembre, et posons $h_\lambda = h_{p-2\lambda+1}$, $h_1 \leq h_2 \leq \dots \leq h_p$.

Définition. — Sera dit *normal* tout groupe (ϵ) qui possède la propriété suivante : pour qu'un nombre y de (ϵ) soit une puissance exacte x^σ ($\sigma = 1, 2, \dots, p+1$), il faut et il suffit que les m coordonnées y_α de y satisfassent à un système $(H_{\sigma-1})$ de $H_{\sigma-1}$ équations linéaires, homogènes, à coefficients constants.

Voici les conséquences de la définition. On a $H_\sigma = H_{\sigma-1} + I_\sigma$. Les $H_{\sigma-1}$ équations de $(H_{\sigma-1})$ figurent parmi les H_σ équations de (H_σ) .

I. La matrice $S(x)$ peut se mettre sous la forme

$$(o) \quad S(x) = [l_{\mu\lambda}(x)] \quad \{\tau, \lambda, \mu, \nu = 1, 2, \dots, p\},$$

où $l_{\mu\lambda}(x)$ est un tableau à h_λ lignes et l_μ colonnes, constitué par des éléments de S_x . De plus $l_{\mu\lambda}(x) = 0$ pour $\mu \geq \lambda$. — II. Les variables x_α , les unités ϵ_α , les quadratiques $f_\alpha(x)$ peuvent être réparties en systèmes $X_\lambda, E_\lambda, F_\lambda$ (définis comme dans ma Note du 13 juin 1910), le système d'indice λ $\{\lambda = 1, 2, \dots, p\}$ comprenant h_λ termes. — III. Le produit d'une unité de E_μ par une unité de E_ν ne dépend que des unités des E_τ ($\tau \geq \mu + \nu$). — IV. Dans une quadratique f_α du système F_λ , une variable de x_μ ne multiplie que des variables des systèmes $X_1, X_2, \dots, X_{\lambda-\mu}$. — V. Les éléments du tableau $l_{\mu\lambda}(x)$ ne contiennent que les variables de $X_1, X_2, \dots, X_{\lambda-\mu}$. — VI. Prenons à volonté p nombres, h_i formant une suite non croissante et admettons que S_x puisse se mettre sous la forme (o) ci-dessus. Pour que le groupe (ϵ) soit normal, il faut et il suffit alors que la matrice $S_x^{\sigma-1}$ $\{\sigma = 1, 2, \dots, p\}$ ait le rang $m - H_{\sigma-1}$; $H_{\sigma-1} = l_1 + \dots + l_{\sigma-p}$. Les entiers g_i et p_i relatifs aux Elementarteiler se déduisent sans ambiguïté.

Sont normaux tous les groupes de rang maximum, ainsi que les groupes m — aires pour $m < S$. Le groupe non normal le plus simple est le groupe quinaire $(\epsilon) = (0, 0, 2x_1x_2, x_1^2, x_2^2)$. Si l'on pose $y = x^2$, on a $y_1 = y_2 = 0$ et aussi $y_3^2 = 4y_4y_5$.

Passons aux groupes quasi-normaux. Dans tout groupe (ϵ) il existe un

entier positif minimum ϖ , tel que le produit de $\omega + 1$ facteurs quelconques soit toujours nul.

Définition. — Sera dit *quasi-normal* tout groupe (ε) qui possède la propriété suivante : pour qu'un nombre γ , pris dans (ε) soit le produit de σ facteurs, $\gamma = x^{(1)} \dots x^{(\sigma)}$ $\{ \sigma = 1, 2, \dots, \varpi + 1 \}$, il faut et il suffit que les m coordonnées γ_α de γ satisfassent à un système $(H_{\sigma-1})$ de $H_{\sigma-1}$ équations linéaires, homogènes, à coefficients constants.

Voici les conséquences de la définition :

On a $H_{\sigma-1} < H_\sigma$ et l'on peut désigner par l_σ la différence positive $H_\sigma - H_{\sigma-1}$. Cela posé, les énoncés I, II, III, IV et V ci-dessus, relatifs aux groupes normaux, subsistent pour les groupes quasi-normaux. L'énoncé VI subsiste aussi, mais avec deux modifications : 1° les ϖ entiers l_σ ne forment plus forcément une suite non croissante ; 2° le rang $m - H_{\sigma-1}$ doit appartenir au tableau ε à m lignes et à m_σ colonnes, obtenu en écrivant à la file les σ matrices $S(y^{(\lambda)})$ $\{ \lambda = 1, 2, \dots, \sigma \}$, $y^{(\lambda)} = x^{(1)} x^{(2)} \dots x^{(\lambda-1)} x^{(\lambda+1)} \dots x^{(\sigma)}$, les $x^{(\lambda)}$ étant choisis à volonté dans (ε) .

Les groupes (ε) de rang maximum sont quasi-normaux.

MÉCANIQUE. — *Transformation du mouvement d'expansion en mouvement de rotation par la développante de cercle.* Note de M. L. CREUX.

Le principe suivant a pour but la transformation directe du mouvement d'expansion en mouvement de rotation en évitant les transformations intermédiaires ordinairement indispensables.

Soit une développante de cercle; menons par le centre O de la circonférence développée et par l'origine A de la développante un axe dit *axe à l'origine*. Si l'on construit dans le même plan une développante identique O', dont l'axe à l'origine soit parallèle au premier et dirigé en sens inverse, on peut l'amener à avoir chacune de ses spires tangente en deux points à chaque spire identique de l'autre développante.

En effet, menons par O et O' une droite ZZ' et supposons que la développante O' occupe d'abord la position représentée par la spire pointillée de centre O". Menons parallèlement à ZZ', BC normale à la courbe O et B'C" normale à la courbe O". Ces normales sont superposées et si l'on déplace la courbe O" suivant ZZ', on peut amener le point C" à coïncider avec le point C et les spires seront tangentes en ce point. Les normales DE et D'E', parallèles à ZZ', sont aussi superposées; DE = B'C, D'E' = BC, et comme

$DD' = BB'$, les points E et E' coïncident et sont point de tangence. Chacune de ces normales prolongées coupera les spires en des points de tangence. La distance OO' est constante et, ZZ' ayant une orientation quelconque, les développantes peuvent se déplacer, l'une par rapport à l'autre, en restant toujours tangentes si on les soumet à l'une des deux conditions suivantes :

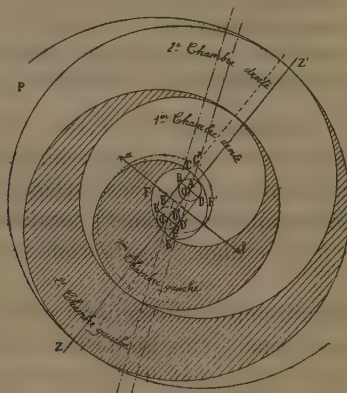
Première condition. — Les axes à l'origine sont toujours parallèles à eux-mêmes. OO' étant constant, si O est fixe, O' décrira une circonférence autour de lui, et réciproquement. Nous appellerons ce déplacement *mouvement de translation relatif*.

Deuxième condition. — Les centres O et O' sont fixes. Les développantes pourront tourner autour de leurs centres respectifs, leurs axes à l'origine restant toujours parallèles entre eux. Nous appellerons ce déplacement *mouvement de rotation exaxé*. Pour un même système, ce mouvement est en sens inverse du premier.

Supposons que les développantes O et O' soient les projections de surfaces courbes engendrées par des droites perpendiculaires au plan P de la figure et de hauteur constante h et que ces surfaces courbes soient fixées, la première au plan P, la seconde au plan P' parallèle au plan de la figure et placé à une distance h de ce plan. Nous aurons le principe de l'appareil cherché.

En effet, si l'on introduit continuellement au centre un fluide sous pression, il se trouve dans un espace clos limité par les surfaces courbes projetées en CFEF'C et par les plans P et P' maintenus à une distance constante h l'un de l'autre. Les pressions normales aux surfaces courbes tendent à écarter l'un de l'autre les segments CFE et EF'C. Il en résulte que la développante O fixée au plan P tendra à se déplacer par rapport à la développante O' fixée au plan P' et, ces deux actions étant concordantes, l'appareil prendra un des deux mouvements indiqués plus haut. L'espace CFEF'C augmentera de volume, et lorsque l'appareil aura fait un tour, cet espace se trouvera divisé en trois parties : une au centre CFEF'C ou chambre centrale et deux latérales ou premières chambres. Le mouvement continuant, les premières chambres s'éloignent du centre, augmentent de volume en raison directe de cet éloignement et le fluide qu'elles contiennent se détend. Au bout du second tour, elles occupent la place des deuxième chambres (voir la figure) et de nouvelles premières chambres se forment. On voit donc que le fluide se répartit dans des chambres de plus en plus éloignées du centre où il se détend d'autant plus qu'il n'y a plus de spires.

Les résultantes totales α et β sont égales, de direction opposée, appliquées au centre général de l'appareil, agissent chacune sur une des développantes, sont toujours perpendiculaires à ZZ' et leurs actions s'additionnent. Chacune est égale à la somme des produits des pressions de chaque chambre par l'aire qui y est interceptée par les plans normaux ayant pour traces les normales BC ou DE prolongées. Cette valeur n'a que des variations pratiquement négligeables. La force expansive du fluide est donc transformée en un couple qu'on peut considérer comme constant.



Si la température est constante dans la chambre centrale, elle va en décroissant à mesure que le fluide se détend; mais les mêmes zones des parois sont toujours en contact avec du fluide à la même température et l'on évite ainsi les pertes thermiques considérables qui se produisent dans les machines alternatives.

Lorsqu'un appareil est bien rodé, les surfaces en contact n'ayant aucune tendance à se rapprocher arrivent à se toucher sans appuyer; elles ne s'usent donc plus et le faible jeu compris entre elles n'augmente pas. Le passage du fluide d'une chambre dans une autre ne donne pas lieu à une perte. Les seules fuites à évaluer sont celles des deux dernières chambres contenant du fluide très détendu et l'on peut les calculer facilement connaissant le jeu.

ÉLECTRICITÉ. — *Force électromotrice produite par l'écoulement d'une solution de sulfate de cuivre dans un tube capillaire.* Note de M. L. RIÉTY, présentée par M. Lippmann.

Comme il a été montré par M. Quincke ⁽¹⁾ et, après lui, par d'autres expérimentateurs, l'écoulement dans un tube capillaire d'un liquide peu conducteur (eau distillée, eau ordinaire, alcool), produit, entre les masses liquides situées à l'entrée et à la sortie du tube, une différence de potentiel. Lorsque l'écoulement du liquide se fait dans les conditions où opérait Poissenille, cette différence de potentiel est proportionnelle à la différence de pression entre les extrémités du tube et elle ne dépend ni de la longueur, ni de la section de ce dernier. Helmholtz ⁽²⁾ l'attribue à l'entraînement partiel d'une des parties de la couche double, qui se produit au contact du tube et du liquide.

M. Gouré de Villemontée ⁽³⁾ opérant sur des liquides conducteurs (mercure, solutions salines), s'écoulant sous des pressions ne dépassant pas 3^{atm}, n'a pas obtenu de résultat.

Sur le conseil de M. Blondlot, j'ai opéré sur des solutions conductrices s'écoulant sous des pressions beaucoup plus élevées.

Un tube capillaire de très petit diamètre est mastiqué sur le réservoir d'un tube de Cailletet, servant à liquéfier les gaz. On emplit le réservoir d'une solution de sulfate de cuivre et on l'enferme dans le cylindre en acier de la pompe de Cailletet. Une électrode en cuivre est immergée dans la solution et communique par un fil de cuivre avec l'extérieur. Le tube capillaire, deux fois recourbé à angle droit, plonge par son extrémité ouverte dans un vase rempli de la solution de sulfate de cuivre; dans ce vase plonge également une seconde électrode en cuivre.

En réunissant les deux électrodes aux bornes d'un électromètre capillaire, on constate l'existence d'une différence de potentiel, qui est d'environ de 0,03 volt lorsqu'on fait écouler par le tube capillaire, sous une pression de 90^{atm}, une solution contenant 10^g de sulfate de cuivre cristallisé par litre d'eau. Le potentiel à la sortie du tube est plus élevé qu'à l'entrée, indiquant un transport d'électricité positive dans le sens du courant liquide.

Pour mesurer la différence de potentiel obtenue, on la compense à l'aide d'un potentiomètre formé de deux boîtes de résistance.

(1) QUINCKE, *Pogg. Ann.*, t. CVII, 1859, p. 1.

(2) HELMHOLTZ, *Wied. Ann.*, t. VII, 1879, p. 351.

(3) GOURÉ DE VILLEMONTÉE, *J. de Phys.*, 3^e série, t. VI, 1897, p. 59; *Éclairage électrique*, t. VIII, 1896, p. 491 et 576.

I. Le Tableau suivant, relatif à une solution contenant 10^g de sulfate de cuivre cristallisé par litre d'eau montre, que, comme dans le cas des liquides peu conducteurs, la différence de potentiel obtenue est proportionnelle à la différence de pression établie aux deux extrémités du tube.

Influence de la différence de pression.

v = différence du potentiel. P = différence de pression. $\frac{v}{P} = \frac{\text{différence de potentiel}}{\text{différence de pression}}$.

volt	atm	
0,00186	5	0,00037
0,0037	10	0,00037
0,0055	15	0,00037
0,0093	25	0,00037
0,0130	35	0,00037
0,0186	52,5	0,00035
0,0242	70	0,00035
0,0279	85	0,00033
0,0298	90	0,00033

II. Si l'on fait varier la concentration de la solution, les différences de potentiel obtenues varient assez rapidement, comme le montre le Tableau suivant :

Influence de la concentration.

Nombre de grammes
de

sulfate cristallisé par litre d'eau.	$\frac{v}{P} = \frac{\text{diff. de potentiel}}{\text{diff. de pression}}$	$\gamma = \text{conductibilité}$ spécifique.	Produit $\gamma \frac{v}{P}$.
g		$\frac{\text{cm}}{\text{ohm}}$	
20.....	0,00019	$62,2 \cdot 10^{-4}$	$0,0118 \cdot 10^{-4}$
10.....	0,00035	$36,8 \cdot 10^{-4}$	$0,0128 \cdot 10^{-4}$
5.....	0,00060	$20,6 \cdot 10^{-4}$	$0,0123 \cdot 10^{-4}$
2,5.....	0,00079	$12,5 \cdot 10^{-4}$	$0,010 \cdot 10^{-4}$
2.....	0,0012	$10,1 \cdot 10^{-4}$	$0,012 \cdot 10^{-4}$
1,25....	0,0025	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$0,017 \cdot 10^{-4}$
1.....	0,0071	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$0,041 \cdot 10^{-4}$

La différence de potentiel rapportée à une atmosphère, et résultant de la moyenne des mesures faites à différentes pressions, diminue lorsque le nombre de grammes de sulfate cuivre dissous par litre d'eau augmente.

Les conductibilités spécifiques des solutions ont été mesurées par la méthode de Kohlrausch. Pour les solutions étudiées contenant de 2^g à 20^g de sulfate par litre d'eau, le produit de la conductibilité par la différence de potentiel rapportée à une atmosphère, reste sensiblement constant.

PHYSIQUE. — *Sur les tubes luminescents au néon.*

Note (1) de M. GEORGES CLAUDE, présentée par M. d'Arsonval.

J'ai l'honneur de signaler à l'Académie quelques observations qui m'ont conduit à un perfectionnement capital des tubes luminescents au néon, c'est-à-dire à la suppression de tout dispositif de rentrée du gaz luminescent.

On sait que dans les tubes de Moore, comme au surplus dans les tubes de Crookes, une absorption progressive du gaz employé se produit et qu'en peu de temps le tube s'éteindrait si une soupape électromagnétique très ingénieusement combinée n'avait pour mission de laisser rentrer continuellement du gaz destiné à remplacer celui qui disparaît.

Cette solution très élégante ne pouvait me convenir. J'ai dit l'extrême facilité avec laquelle les facultés luminescentes du néon se laissent masquer par de petites quantités de gaz étrangers : en dépit de toutes les précautions, on arriverait difficilement à emmagasiner, à conserver et à utiliser avec la pureté voulue la provision de néon nécessaire pour une longue durée. De plus, une soupape est un appareil relativement compliqué et coûteux, peu applicable surtout pour les tubes de faible longueur que les excellents rendements du néon permettent de réaliser : tous mes efforts ont donc tendu à m'affranchir de cet organe.

Il est vrai que, dans le cas du néon, les circonstances se prêtent relativement bien à cette suppression : outre que le néon est un gaz réputé inactif et que les électrodes devaient laisser indifférent, sa cohésion électrique si extraordinairement faible permet d'employer une pression bien supérieure à celle qui règne dans les tubes à azote, soit de l'ordre du millimètre de mercure et non plus du $\frac{1}{10}$ de millimètre. D'où une provision de néon au moins 10 fois plus grande, donnant une marge bien plus large pour son épuisement.

Ces circonstances, toutefois, ne pouvaient encore faire espérer une durée appréciable des tubes au néon, car la soupape de Moore, d'après l'affirmation très surprenante de son auteur, *respire* deux fois par *minute* pour introduire chaque fois une quantité de gaz égale au dixième de ce qui y est contenu.

En fait, mes premiers essais m'ont donné de médiocres résultats. Les électrodes, très petites, se volatilisaient rapidement et le tube s'éteignait souvent avant formation complète. J'ai agrandi progressivement les électrodes et suis arrivé à des cylindres creux de cuivre de 25^{mm} de diamètre

(1) Présentée dans la séance du 15 mai 1911.

sur 60^{mm} de long pour des tubes de 5^m de long et 30^{mm} de diamètre, traversés par des courants alternatifs de l'ordre de 0,4 A. Ces tubes s'éteignaient encore après 6 à 8 heures de belle luminescence.

J'ai remarqué que ces électrodes chauffaient encore beaucoup, presque jusqu'au rouge vif, et qu'un dépôt métallique détachable en écailles se formait sur le verre à leur voisinage. J'ai noté par exemple un dépôt de 1^g,6 par électrode pour un fonctionnement de 8 heures. La facile vaporisation des métaux dans ces conditions paraît d'ailleurs, comme me l'a confirmé Sir W. Ramsay, une curieuse caractéristique du néon : en particulier, un tube de Plucker à néon en fonctionnement se platinise en quelques minutes au voisinage des électrodes.

J'ai pensé qu'il pouvait y avoir une corrélation entre cette rapide vaporisation du métal et l'extinction rapide du tube.

J'ai recueilli le dépôt formé, dont l'aspect est celui du cuivre, mais qui est plus cassant; je l'ai traité par l'acide nitrique dans un tube à essai renversé, immergé lui-même dans l'acide nitrique. On recueille toujours ainsi un résidu gazeux insoluble dans l'acide. Avec le dépôt de 1^g,6 ci-dessus mentionné, j'ai obtenu 2^{cm},5 de résidu gazeux. Ce résidu, envoyé dans un tube de Plucker vidé, muni d'un petit récipient à charbon, donne, après immersion de ce dernier dans l'air liquide, et outre le spectre de l'hydrogène, le spectre du *néon* très net et celui très intense de l'*hélium*. La même expérience, répétée sur un fragment de 1^g,6 de la partie de l'électrode non volatilisée, ne donne que 0^{cm},3 de résidu gazeux, et dans ce résidu, traité comme ci-dessus, on distingue faiblement la raie 585,2 du néon et pas du tout les raies de l'hélium. J'ai d'ailleurs observé que la raie 585,2 apparaît dans un tube de Plucker neuf par simple charge de ce tube avec de l'air atmosphérique et immersion du récipient à charbon dans l'air liquide. Ainsi, les gaz rares recueillis ne provenaient pas des électrodes et l'on peut conclure que, conformément aux prévisions et en dépit de l'inactivité chimique attribuée à ces corps, il y a entraînement et fixation par le métal vaporisé. Ces faits sont à rapprocher de ceux observés par M. Troost au sujet du durcissement rapide des tubes de Plucker à hélium.

Il est remarquable que, dans le résidu gazeux obtenu, l'hélium paraît exister en proportion au moins égale à celle du néon, alors que le gaz employé pour la charge du tube était du néon presque exempt d'hélium. Pour expliquer cette prédominance singulière, on peut admettre que le néon est absorbé en quantité plus grande qu'il ne paraît, mais reste sous

forme de corps dissous lors du traitement par l'acide nitrique. On peut supposer aussi qu'il y a là un effet sélectif remarquable pour le peu d'hélium contenu dans le néon employé. Il y aurait enfin une troisième hypothèse mais qu'on ne pourrait risquer qu'avec des preuves sérieuses à l'appui, c'est que l'hélium résulterait d'une dissociation du néon. Je ne suis pas encore en état d'indiquer laquelle de ces hypothèses est la mieux justifiée.

Au point de vue pratique, puisque la disparition des gaz rares est une conséquence de la vaporisation des électrodes, on augmentera la vie du tube en diminuant cette vaporisation. Or, il suffit pour cela d'augmenter beaucoup les dimensions des électrodes, ce qui montre qu'il s'agit bien d'une vaporisation et non d'un transport d'ordre électrolytique.

C'est ce que j'ai fait, et les électrodes en cuivre des tubes de 35^m de long et 45^{mm} de diamètre que j'ai installés au Grand Palais lors du Salon de l'Automobile avaient une surface de 3^{dm²} par ampère. L'un de ces tubes a fonctionné 210 heures et l'essai s'est terminé par la rupture accidentelle du tube. La vaporisation pendant ces 210 heures n'a pas été supérieure à 1^g,4 à chaque électrode pour un poids d'électrode de 400^g.

On pouvait craindre que la durée relativement longue observée ci-dessus n'ait été due à la charge de néon assez grande correspondant à un tube aussi long. Effectivement, les résultats ont été moins bons avec des tubes de 5^m à 6^m munis d'électrodes identiques à celles ci-dessus. Mais en portant la surface des électrodes à 5^{dm²} par ampère, j'ai pu diminuer encore la vaporisation et enregistrer déjà avec un tube de 6^m une durée de 400 heures, sans autre modification dans le régime qu'une baisse presque insensible, soit 4 pour 100 en tout, de la différence de potentiel aux bornes.

Le problème de la suppression de tout dispositif de rentrée peut donc être considéré comme résolu, et ceci d'une façon d'autant meilleure que contrairement à ce qu'on pouvait craindre, le régime du tube, à différence de potentiel d'alimentation constante, se maintient sans réglage très sensiblement constant pendant toute sa durée. Il est dès lors facile de réaliser des tubes de 5^m ou 6^m dont le rendement est encore excellent, soit 0,8 watt par bougie: ces tubes peuvent être fabriqués en usine avec toutes les facilités désirables et transportés de là sur le lieu d'utilisation au même titre que des lampes à arc et échangées en un instant contre des tubes neufs au moment de leur extinction. C'est un aspect tout nouveau de l'emploi industriel des tubes à gaz raréfiés.

PHYSIQUE. — *Les grandeurs moléculaires (nouvelles mesures).*

Note de M. JEAN PERRIN, présentée par M. J. Violle.

L'observation de sphérules qu'agite le mouvement brownien donne, par diverses méthodes, les grandeurs moléculaires (1).

Une de ces méthodes se fonde sur la répartition d'équilibre que prend sous l'action de la pesanteur une émulsion de grains identiques. Si, par exemple, la distance verticale de deux niveaux où les concentrations sont dans le rapport de 1 à 2 est 1 milliard de fois plus faible dans l'émulsion que dans l'oxygène, c'est que le poids de 1 molécule d'oxygène est 1 milliard de fois plus faible que le poids apparent (2), directement mesurable, d'un grain de l'émulsion.

Dans une autre méthode, on mesure les déplacements des grains par mouvement brownien, déplacements qui vérifient l'équation d'Einstein :

$$\xi^2 = \tau \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi a \zeta},$$

ξ^2 désignant le carré moyen de la projection, sur un axe Ox , du déplacement subi, pendant une durée τ , dans un fluide de viscosité ζ , à la température absolue T , d'un sphérule de rayon a , R étant la constante des gaz et N la constante d'Avogadro (nombre de molécules par molécule-gramme).

Enfin une troisième méthode implique la mesure des rotations en un temps donné, rotations qui vérifient une autre équation d'Einstein.

J'avais trouvé, pour la constante d'Avogadro : par la première méthode, $70,5 \cdot 10^{22}$; par la seconde (en collaboration avec M. Chaudesaigues, puis M. Dabrowski), $71,5 \cdot 10^{22}$; par la troisième, $65 \cdot 10^{22}$. La première de ces valeurs me semblant la plus sûre, il en résultait pour l'électron une charge de $4,1 \cdot 10^{-10}$ (unités électrostatiques C. G. S.).

Mais, presque en même temps, des méthodes absolument différentes, fondées les unes sur la radioactivité, les autres sur la charge que peuvent prendre des gouttelettes électrisées, donnaient pour l'électron des valeurs voisines de $4,8 \cdot 10^{-10}$, supérieures d'environ 15 pour 100 à celle que j'avais trouvée.

J'ai signalé dans l'application de ces méthodes (voir ce Volume, p. 1166)

(1) J. PERRIN, *Comptes rendus*, t. 146, 1908, et *Ann. de Chim. et de Phys.*, septembre 1909, p. 1-114.

(2) Poids réel, diminué de la poussée hydrostatique.

des causes d'erreur qui peuvent expliquer cet écart. En raison de l'importance qui s'attache à l'exacte détermination des grandeurs moléculaires, j'ai cru nécessaire, de plus, de reprendre mes propres mesures.

Je me suis attaché d'abord à obtenir une émulsion bien *uniforme*. J'ai dissous dans l'alcool 1^{kg} environ de la résine jaune qui forme les $\frac{4}{5}$ de la gomme gutte, et j'ai précipité la solution par addition d'eau. Après avoir laissé l'émulsion déposer les grains les plus gros, j'ai rassemblé, en quelques centrifugations préliminaires, environ 150^g de grains ayant un diamètre compris entre 0^μ,5 et 2^μ. Ces grains, délayés dans quelques litres d'eau, ont alors été soumis à une centrifugation fractionnée (dont la technique sera donnée ailleurs) qui, poursuivie pendant 4 mois, m'a donné quelques décigrammes de grains suffisamment égaux, les opérations ayant été conduites de façon à obtenir un diamètre voisin de $\frac{3}{4}$ de micron.

La *densité* du verre qui forme ces grains, mesurée (sur des fractions voisines) par les procédés que j'ai indiqués, était de 1,1942, ce qui donne $\frac{4}{3}\pi a^3 \cdot 981(1,1942 - \delta)$ pour le poids apparent d'un grain, δ étant la densité de l'eau à la température des expériences.

Le *rayon* des grains a été obtenu par plusieurs procédés *indépendants* (ce que je crois indispensable pour des grains aussi petits).

a. Par numération des grains contenus dans un volume connu d'émulsion titrée. Cette numération est possible et précise, parce que, en liqueur très faiblement acide, les grains se collent au verre de la paroi de la préparation sans se coller entre eux : après quelques heures, ils sont tous fixés. J'ai compté 10000 grains en diverses préparations, et trouvé un rayon de 0^μ,3667. *Cette méthode n'a rien à voir avec la loi de Stokes.*

b. Par application de la loi de Stokes (vitesse de chute du nuage formé par les grains dans un long tube vertical), loi valable pour les liquides, comme je l'ai antérieurement établi. Ceci m'a donné le rayon 0^μ,368 [$1 \pm 0,01$].

Le rayon 0^μ,367 a donc été admis (1).

Ceci fait, la répartition en hauteur des grains a été étudiée sous le microscope. La concentration en divers niveaux a été notée par photographie instantanée (lumière solaire filtrée par une cuve d'eau). J'ai compté 17000 grains sur 70 clichés, et obtenu ainsi pour la constante N d'Avogadro la valeur 68,3. 10⁻²², ce qui fait pour l'électron 4,25. 10⁻¹⁰.

J'ai alors mesuré des déplacements, pour appliquer la formule d'Einstein, plus haut rappelée.

J'observais à immersion, en très faible éclairage, notant soigneusement la tempé-

(1) A titre de simple contrôle, j'ai mesuré, à la chambre claire, la longueur de files de grains paraissant au contact (obtenues par évaporation d'une gouttelette d'émulsion). Cette mesure montra que le rayon était inférieur à 0^μ,373.

rature. L'émulsion était très diluée. Je suivais le premier grain qui se présentait dans le centre du champ, pointant sa position de demi-minute en demi-minute pendant 2 minutes (jamais il n'est sorti du champ pendant ce temps). Je déplaçais de 100 microns la préparation, recommençais dans cette nouvelle région, et ainsi de suite.

La mesure de 1500 segments environ m'a donné $68,8 \cdot 10^{22}$ pour N , ce qui fait pour l'électron $4,21 \cdot 10^{-10}$.

Bref, avec une erreur probablement inférieure à 2 pour 100, le mouvement brownien donne pour l'électron la valeur

$$4,2 \cdot 10^{-10}.$$

à peine supérieure à celle que j'avais trouvée. On a vu (ce Volume, p. 1168) que l'électrisation de sphérules *solides* donne le même résultat.

PHYSIQUE. — *La viscosité des émulsions*. Note de M. BANÇELIN, présentée par M. J. Violle.

M. Einstein a indiqué (*Annalen der Physik*, t. XIX, 1906, p. 289) une formule permettant de calculer la viscosité d'une émulsion.

Si l'on considère une émulsion formée d'un liquide dont le coefficient de viscosité est K , contenant en suspension de petites sphères solides, le coefficient de viscosité K' de l'émulsion était d'après les calculs de M. Einstein

$$k' = k(1 + \varphi),$$

φ étant le volume total des sphères solides contenues dans l'unité de volume de l'émulsion ⁽¹⁾.

J'ai entrepris la vérification expérimentale de cette formule.

Les expériences ont été faites avec diverses émulsions aqueuses uniformes de gomme gutte préparées par centrifugation fractionnée (méthode de M. Jean Perrin); les rayons des grains sphériques étaient respectivement dans les différentes émulsions 0 μ , 30, 1 μ , et 2 μ ; de plus, des expériences ont été faites sur une émulsion aqueuse de mastic avec un rayon de 4 μ .

Conformément à la théorie de M. Einstein l'augmentation de viscosité s'est montrée indépendante de la grosseur des grains, et dépendante seulement du volume total des grains par unité de volume.

(1) La démonstration de cette formule repose sur la comparaison des travaux transformés en chaleur dans le mouvement d'un fluide visqueux seul et dans le mouvement de ce même fluide contenant un grand nombre de sphères en suspension.

Mais j'eus la surprise de trouver une augmentation de viscosité beaucoup plus grande que ne l'indiquait la formule. J'écrivis à M. Einstein, qui voulut bien reprendre ses calculs et qui trouva que sa théorie devait en réalité conduire à l'équation

$$k' = k(1 + 2,5\varphi),$$

ce dont il m'avertit aussitôt. Pendant ce temps, j'avais continué mes expériences et trouvé en moyenne

$$k' = k(1 + 2,9\varphi).$$

Par exemple une émulsion de gomme gutte formée de grains de $0^{\mu},30$ de rayon a donné les résultats suivants :

Teneur (en volumes) de l'émulsion.	Coefficient de viscosité.
0	0,01016
0,24	0,01023
0,33	0,01025
0,53	0,01029
0,66	0,01033
1,05	0,01044
2,11	0,01074

(au delà de 3 pour 100 la viscosité croît plus rapidement).

Des émulsions de gomme gutte faites dans un mélange d'eau et de glycérine, dont la viscosité étant 15 fois supérieure à celle de l'eau, se conduisirent d'une façon identique.

Une solution colloïdale de bleu de méthylène a donné des résultats analogues.

Enfin, la viscosité de dissolutions de sucre ou de glycérine dans l'eau est représentée par une formule analogue. Mais les dissolutions de phénol, d'urée et des dissolutions salines ont un coefficient de viscosité beaucoup moindre.

Quand on extrapole aux solutions la formule donnant le coefficient de viscosité d'une émulsion et celle (également due à M. Einstein) qui donne le coefficient de diffusion d'une émulsion, extrapolation raisonnable dans le cas de grosses molécules, on peut calculer le nombre N de molécules par molécule-gramme. Le calcul effectué pour une solution de sucre à 1 pour 100, avec la formule trouvée expérimentalement, donne $N = 70.10^{23}$, pratiquement identique à la valeur $68,5.10^{23}$ donnée par M. Jean Perrin et par M. Roux.

PHYSIQUE. — *Le rayonnement du rubidium*. Note de M. E. HENRIOT, présentée par M. J. Violle.

La nature de ce rayonnement était restée assez mal connue à la suite des expériences effectuées précédemment sur ce sujet par N. Campbell ⁽¹⁾ et par moi ⁽²⁾. Je pense que le contenu de cette Note contribuera à éclaircir la question.

L'émission du rubidium est assez intense pour donner des courants électrométriquement considérables; des mesures faites avec soin m'ont montré qu'une surface de 971 cm^2 de sulfate de rubidium débite un courant de $3,64 \cdot 10^{-13}$ ampère, alors que dans les mêmes conditions le sulfate de potassium débite un courant de $2,74 \cdot 10^{-13}$ ampère.

Dans le cas du rubidium, les rayons sont donc plus intenses, mais ils sont beaucoup moins pénétrants, ce qui rend assez difficile l'étude de leur courbe de pénétration.

Si, comme dans les expériences citées plus haut, on étudie le rayonnement du sulfate disposé en couches d'épaisseur variable pour déterminer le coefficient d'absorption des rayons, on se heurte à des difficultés très grandes : pour mettre en œuvre ce procédé, il faut en effet réaliser des couches de sel bien uniformes contenant par centimètre carré 1^{mg} ou 2^{mg} seulement de matière. Les résultats sont peu précis et déterminent mal la loi d'absorption.

Les feuilles d'étain sont trop fortement absorbantes pour qu'on puisse déterminer beaucoup de points de la courbe de pénétration, l'aluminium très mince ne se rencontre pas en feuilles de dimensions suffisantes. J'ai trouvé comme convenant bien au but que je me proposais des feuilles de papier très mince, bien homogènes, de la consistance du papier à cigarettes.

Les mesures ont porté sur un échantillon de chlorure bien pur.

Un dosage au chlorure d'argent m'a fourni en effet, pour le poids atomique du rubidium qui y est contenu, un nombre différant seulement de quelques millièmes du poids atomique exact.

Si l'on appelle p le poids d'écran au centimètre carré, I_p l'intensité de la radiation qui le traverse, on obtient les nombres suivants :

$p \dots$	0	0,00153	0,00305	0,00458	0,00764	0,0107	0,0153	0,0198
$\frac{I_p}{I_0} \dots$	1	0,725	0,545	0,422	0,260	0,159	0,087	0,034

(1) N. CAMPBELL, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23 février 1909.

(2) E. HENRIOT, *Le Radium*, février 1910.

La courbe tracée en portant p en abscisses et en ordonnées $\log \frac{I_p}{I_0}$ est très sensiblement rectiligne et montre qu'on a affaire à des rayons pratiquement homogènes. Cependant, si l'on calcule le coefficient d'absorption au moyen de la formule

$$\frac{\lambda}{\rho} = \frac{1}{p} \log \text{nép} \frac{I_0}{I_p},$$

on trouve que ce coefficient diminue à mesure que l'épaisseur traversée augmente.

Une seule exponentielle ne suffit donc pas à rendre compte de la loi d'absorption.

La formule

$$\frac{I_p}{I_0} = 0,90 e^{-162p} + 0,10 e^{-950p}$$

représente bien le résultat des mesures. Elle montre, comme dans le cas du potassium, que la plus grande partie des rayons ne peut se confondre avec un rayonnement α . Le rayonnement plus absorbable qui intervient seulement au taux de 10 pour 100 pourrait être composé de rayons α , mais l'examen du sel ne m'a pas permis de mettre de tels rayons en évidence par leurs scintillations.

J'ai répété ces expériences sur un échantillon de sulfate qui m'a paru moins pur : j'ai dosé à deux reprises son acide sulfurique par le sulfate de baryum et j'ai trouvé un nombre trop fort indiquant la présence de 3,5 pour 100 de sulfate de potassium.

Les nombres obtenus diffèrent de quelques pour 100 des résultats précédents :

p	0	0,00153	0,00305	0,00458	0,00764	0,0107	0,0153	0,0198
$\frac{I_p}{I_0}$	1	0,760	0,570	0,454	0,301	0,186	0,114	0,060

La courbe en coordonnées logarithmiques est moins rectiligne que la précédente. En tenant compte de la présence du potassium mesurée, les résultats deviennent parfaitement concordants.

La loi d'absorption par l'étain conduit à la même conclusion : rayons pratiquement homogènes et coefficient d'absorption moyen $\frac{\lambda}{\rho} = 159$.

Dans le but de mettre en évidence l'atomicité du phénomène, j'ai comparé entre eux un certain nombre de sels : sulfate, chlorure, iodure, nitrate, alun provenant de sources différentes et ayant subi des traitements variés. Il y a une assez bonne proportionnalité entre le rayonnement et le pourcentage en rubidium.

La teneur en métal variant de 1 à 5, le rapport du courant mesuré à la teneur varie seulement de 63 à 80. L'écart est maximum pour l'iodure et pour l'alun et provient vraisemblablement de la variation du rapport $\frac{\lambda}{\rho}$, quand on passe d'un sel à l'autre.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le mode de dissolution des matières colloïdales.*

Note de M. PAUL BARY, présentée par M. A. Haller.

L'observation des phénomènes qui se passent pendant la dissolution de certains corps colloïdaux permet de fixer plusieurs points intéressants de la constitution de ces solutions.

Suivons progressivement la manière dont s'opère la dissolution en plaçant dans un vase rempli de benzine un petit morceau de caoutchouc. La benzine pénètre par diffusion lente dans le caoutchouc en le gonflant; ce dernier étant très élastique peut augmenter considérablement de volume sans se désagréger; néanmoins sa limite d'élasticité se trouve atteinte pour une certaine augmentation de volume; à ce moment, si la benzine tend à pénétrer dans la masse solide, celle-ci se rompt en morceaux d'abord assez volumineux, puis de plus en plus petits, jusqu'à devenir invisibles à l'œil nu; on dit alors que le caoutchouc est dissous.

La désagrégation de caoutchouc ne peut pas se poursuivre à l'infini. Lorsque la particule solide-liquide en suspension dans la benzine va en diminuant de diamètre, la tension capillaire à la surface de séparation va en croissant et s'ajoute à la résistance à l'allongement du caoutchouc pour faire équilibre à l'attraction existant entre lui et la benzine; de telle sorte qu'un état d'équilibre s'obtient pour une certaine dimension des particules solides-liquides ou micelles, lesquelles se diffusent à leur tour dans la masse de benzine en excès.

Si, au lieu de prendre de la benzine, nous avons employé du pétrole, par exemple, nous aurions obtenu le gonflement du caoutchouc, mais sans la désagrégation, la solubilité du pétrole dans le caoutchouc étant plus faible que celle de la benzine et la résistance à l'allongement du caoutchouc étant suffisante pour équilibrer ses effets.

La benzine se comporte vis-à-vis du caoutchouc, dont les propriétés mécaniques ont été modifiées par la vulcanisation, comme le pétrole dans le cas précédent.

Les mêmes remarques peuvent se faire sur la gélatine ordinaire et la

gélatine insolubilisée à l'égard de l'eau et sur d'autres colloïdes, bien qu'à des degrés moindres au point de vue de la variation de volume à l'état solide.

On peut donc conclure de ce qui précède qu'une solution colloïde est un système plus complexe qu'une solution ordinaire et qu'elle *est formée par un liquide tenant en suspension des particules solides-liquides où l'attraction entre le liquide et le solide est équilibrée par la somme de la tension élastique du solide et de la tension superficielle.*

On conçoit que les lois de Raoult ne peuvent être applicables à de telles solutions et que les poids moléculaires considérables que la cryoscopie et l'ébullioscopie donnent pour les corps colloïdaux ne correspondent à rien de réel, puisque les particules colloïdales ne sont pas dans la solution à l'état moléculaire et que le groupement ainsi obtenu ne nécessite pas qu'il y ait polymérisation de la substance.

Cette constitution des solutions colloïdales conduit à considérer les particules solides-liquides en suspension comme des cellules spongieuses dans lesquelles le liquide dissous a pénétré par osmose et peut en sortir de la même manière si la nature du liquide extérieur varie. Ainsi pourrait s'expliquer, en l'absence d'autres actions connues, la coagulation obtenue dans une solution colloïdale par introduction d'un sel soluble qui change les tensions osmotiques du liquide où les cellules sont plongées. (Coagulation des solutions aqueuses de savon par un sel soluble dans l'eau, etc.)

On s'expliquera également le fait, quelquefois observé, que la partie coagulée entraîne avec elle une certaine quantité du corps qui a produit la coagulation et qui a pénétré dans les micelles par osmose.

CHIMIE PHYSIQUE. — *La constitution de l'eau.* Note de M. JACQUES DUCLAUX, présentée par M. P. Villard.

Röntgen a montré que les diverses anomalies présentées par les propriétés physiques de l'eau, anomalies qui en font un liquide exceptionnel (accroissement de volume au moment de la congélation, maximum de densité, minimum de compressibilité, variations de la viscosité) peuvent être expliquées par la supposition suivante : au lieu que la glace se forme uniquement à 0°, comme il semble qu'elle le fasse, elle existerait déjà dans l'eau à la température ordinaire : l'eau serait non pas un liquide homogène, ne contenant de molécules que d'une espèce, mais plutôt une solution. Les constituants de cette solution seraient d'une part (corps dissous) des molécules de glace, c'est-à-dire d'eau polymérisée; d'autre part (solvant) un

liquide idéal, ne pouvant exister à l'état pur sans se polymériser aussitôt en partie, que Sutherland a nommé *hydrol* et qui est formé de molécules plus simples que celles de la glace. Dans la conception de Röntgen, aujourd'hui universellement admise, l'eau est une solution de glace dans l'hydrol.

On ne connaîtra donc la constitution de l'eau que si l'on peut déterminer la nature de ces molécules de glace dissoute $(\text{H}^2\text{O})^n$, c'est-à-dire leur degré de polymérisation n , et leur proportion dans l'eau à toute température. Cette détermination a été tentée par un grand nombre de procédés (Ramsay et Shielos; D. Berthelot; Sutherland; Van Laar; Th. Müller; Ph. A. Guye, etc.); les résultats ne sont pas concordants, mais la conclusion la plus généralement admise est que la molécule de glace est $(\text{H}^2\text{O})^3$. J'ai repris l'étude de cette question par des méthodes que je crois nouvelles, et qui m'ont conduit à un résultat différent.

1. Par suite de l'inégale densité de la glace dissoute et de l'hydrol, les proportions relatives des deux constituants de l'eau, contenue par exemple dans un long tube vertical, doivent varier avec la hauteur : la glace, plus légère, doit venir s'accumuler à la surface et se raréfier dans le fond.

Or les conditions de l'équilibre entre la glace et l'hydrol sont partout les mêmes dans le tube (si nous y supposons la température uniforme), sauf en ce qui concerne la pression qui est plus grande au fond. La pression dépolymérise donc partiellement la glace dissoute en la transformant en hydrol, et le raisonnement que je viens de faire nous permet de calculer dans quelle mesure, si M est le poids moléculaire de la glace, c la concentration moléculaire de cette glace et P la pression en atmosphères, nous aurons à 0° :

$$(1) \quad \frac{dc}{c} = -4,5 \cdot 10^{-8} M dP.$$

Considérons maintenant l'effet d'une variation de température. D'une part, elle dilate l'hydrol, ce qui tend à produire un accroissement du volume total; d'autre part, elle dépolymérise une certaine quantité de glace, qui diminue de volume en se transformant en hydrol, tendant ainsi à la contraction de l'ensemble; au-dessous de 4° , c'est ce second effet qui l'emporte et une élévation de température contracte l'eau au lieu de la dilater. Le contraire a lieu au-dessus de 4° , ou aussi sous une forte pression, car alors l'eau contenant, comme nous venons de le voir, une quantité moindre de glace, l'effet dû à la dépolymérisation de cette glace devient plus petit. On conçoit que l'étude de la variation du coefficient de dilatation de l'eau avec la pression puisse servir à déterminer les variations de la quantité de glace dissoute;

en effectuant les calculs et tenant compte de l'équation (1), on trouve que, si α est le coefficient de dilatation (inconnu) de l'hydrol, on doit avoir

$$(2) \quad \frac{0,97\alpha}{\alpha + 68 \cdot 10^{-8}} = 1 - 0,000785M.$$

La discussion montre que α doit être compris entre 0,0004 et 0,0006; on aura donc

$$164 < M < 218,$$

ce qui conduit à admettre pour la polymérisation de la molécule de glace un nombre voisin de $(H^2O)^6$ ($M = 162$) ou $(H^2O)^{12}$ ($M = 216$).

2. Nous venons d'étudier la variation de la dilatation de l'eau avec la pression; nous pouvons traiter par un calcul exactement semblable les variations de la compressibilité avec la température. En désignant par β la compressibilité (inconnue) de l'hydrol, nous obtenons ainsi

$$(3) \quad -\frac{1}{c} \frac{dc}{dT} = \frac{4 + 0,002\beta}{530 - \beta}.$$

Si q est la chaleur de dépolymérisation de la glace dissoute (quantité différente de la chaleur de fusion de la glace solide), nous avons aussi la relation de Van 't Hoff

$$(4) \quad -\frac{1}{c} \frac{dc}{dT} = \frac{q}{2T^2}.$$

Enfin, l'étude de la chaleur spécifique de l'eau conduit à la relation approchée

$$(5) \quad -\frac{1}{c} \frac{dc}{dT} = \frac{M}{2q}.$$

Les trois relations (3), (4), (5) suffisaient à fixer M et q si nous connaissions β . La discussion montre que β est compris entre 300 et $400 \cdot 10^{-7}$; on en tire

$$120 < M < 410,$$

ce qui nous donne les limites $(H^2O)^6$ ($M = 108$) et $(H^2O)^{23}$ ($M = 414$). Ces limites comprennent entre elles celles trouvées par la première méthode, tout à fait différente.

3. L'hypothèse de Röntgen conduit à représenter la dilatation de l'eau (1) par une expression de la forme

$$V = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots + kT^{-\delta} e^{\frac{\alpha}{T^1} + \frac{\beta}{T^2} + \frac{\gamma}{T} - \zeta T},$$

(1) J. DUCLAUX, *Société de Physique*, 18 novembre 1910.

les termes paraboliques représentant la dilatation de l'hydrol et les termes exponentiels l'excès du volume de la glace dissoute sur celui de l'hydrol qu'elle donnerait en se dépolymérisant. La constitution de l'eau serait connue pour toute température si nous connaissions les valeurs des constantes $a, b, c, \dots, \alpha, \beta, \gamma, \dots$. Ces valeurs ne sont pas connues, mais la discussion, dont on trouvera le détail autre part, montre qu'on peut les fixer approximativement sans faire aucune hypothèse, et nous obtenons ainsi pour la température de 0° , en désignant par b le nombre de grammes de glace dissous dans 1^1 d'eau,

$$G = 183, \quad \alpha = 0,00046, \quad -\frac{1}{c} \frac{dc}{dT} = 0,026,$$

nombre en très bon accord avec ceux fournis indépendamment par les deux premières méthodes

$$G = 206, \quad \alpha = 0,00048, \quad -\frac{1}{c} \frac{dc}{dT} = 0,023.$$

4. En combinant les résultats de la formule de dilatation avec ceux que donne l'étude de la chaleur spécifique de l'eau, on a une troisième méthode pour déterminer la polymérisation de la glace. Cette méthode ne comporte aucune hypothèse, si ce n'est que la chaleur spécifique de la glace dissoute est 0,6 environ et croît très lentement avec la température : on trouve ainsi que la molécule de glace est $(H^2O)^{12}$.

Les méthodes dont je viens de donner le principe concordent donc pour attribuer à la glace un degré de polymérisation supérieur à celui qu'on admet d'ordinaire. Je dois dire cependant que les calculs ont été faits en supposant que la glace gardait sa densité en solution ; si elle devient plus légère, comme l'a supposé Sutherland, il est possible que son poids moléculaire descende jusqu'à $108[(H^2O)^6]$. Les méthodes conservent dans ce cas toute leur valeur, et seuls les résultats numériques seraient à retoucher : il n'y a pour le moment aucune raison absolument décisive de le faire.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les pyridinopentachloro-iridites.*

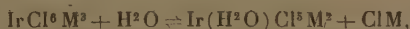
Note de M. MARCEL DELÉPINE, présentée par M. Armand Gautier.

En raison de la facilité avec laquelle la pyridine se substitue à l'eau des iridodisulfates (¹), j'ai pensé qu'elle pourrait aussi se substituer à l'eau des

(¹) M. DELÉPINE, *Comptes rendus*, t. 151, 1910, p. 878.

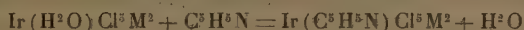
aquopentachloro-iridites $[\text{Ir}(\text{H}^2\text{O})\text{Cl}^5]\text{M}^2$ dont j'ai établi antérieurement la formule (1). En fait, cette substitution se produit lentement à la température ordinaire, en quelques minutes à 100°; elle engendre principalement, à côté de faibles quantités de produits non étudiés, une nouvelle série de sels complexes, les *pyridinopentachloro-iridites* dimétalliques $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})\text{Cl}^5]\text{M}^2$.

Les mêmes sels s'obtiennent également si, au lieu des *aquopentachloro-iridites*, on prend des *hexachloro-iridites* IrCl^6M^3 ; toutefois, comme les hexachloro-iridites de K, Rb, Cs, NH^4 subissent en solution aqueuse une décomposition en sel aquo et chlorure alcalin :

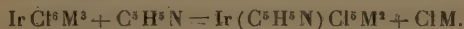


on pourrait croire que la pyridine ne s'introduit dans leur molécule que parce que celle-ci se change d'abord en *aquopentachloro-iridite*; le second mode de formation ne serait alors qu'une variante du premier. Cette opinion ne saurait se soutenir, car le *pyridinopentachloro-iridite* dipotassique se forme encore si l'on ajoute à l'*hexachloro-iridite* tripotassique une dose de chlorure de potassium capable d'enrayer la décomposition en sel aquo. De plus, le sel de sodium pyridiné se forme également à partir de IrCl^6Na^3 qui ne subit pas cette décomposition (2).

Les *pyridinopentachloro-iridites* ont donc deux modes de formation réels : remplacement par une molécule de pyridine de la molécule d'eau des *aquopentachloro-iridites*, ou d'une molécule de chlorure alcalin des *hexachloro-iridites* :



et



J'ai préparé par action directe de la pyridine, les *pyridinopentachloro-iridites* de K, Na et NH^4 . L'opération à chaud nécessite certaines précautions qui consistent à faire agir sur les chloro-iridites dissous la pyridine à dose assez massive pour que la substitution soit rapide et aussi complète que possible, puis à éliminer l'excès de pyridine non moins rapidement, afin d'éviter des substitutions plus avancées qui conduisent à des produits résineux amorphes. On reprend les masses évaporées par de l'alcool bouillant à un degré approprié, puis on fait recristalliser dans l'eau les cristaux déposés par refroidissement. À froid, la substitution se constate aisément après

(1) M. DELÉPINE, *Comptes rendus*, t. 146, 1908, p. 1268.

(2) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, t. III, 1908, p. 906.

une semaine, mais au bout d'un mois elle est encore incomplète. Elle est accompagnée comme à chaud de produits accessoires; bien entendu, il faut chasser la pyridine en excès à froid par évaporation dans le vide si l'on veut que cette expérience ait toute son importance relativement à l'affirmation de la réaction à froid. On reprend ensuite par de l'alcool bouillant comme plus haut.

Les pyridinopentachloro-iridites de K, Na, NH⁴ sont bien cristallisés; leur couleur va du jaune orangé pâle au rouge grenat, suivant la taille des cristaux (celui de K peut s'obtenir en tables rouges, presque rectangulaires, biseautées, de plus de 1^{cm} de côté); ils sont très solubles dans l'eau, moins dans l'eau alcoolisée, insolubles ou à peine solubles dans l'alcool absolu. Leurs solutions, sous une épaisseur de 2^{cm}, sont encore jaunes à une dilution de $\frac{1}{2500}$; elles sont orangées, puis rouges, si elles sont très concentrées.

Les pyridinochloro-iridites alcalins ci-dessus ne précipitent que par les sels de Tl, Ag, Hg' et Hg'', si toutefois ce dernier est pris sous forme de nitrate. Le chlorure mercurique ne précipite pas; le chlorure de sodium redissout même instantanément le précipité formé dans la solution de nitrate mercurique. Les sels de Tl et Pb sont cristallisés, de couleur jaune orangé pâle ou orangée; celui de Hg' est jaune, amorphe (de composition variable par suite de l'entraînement d'un peu de nitrate mercurieux basique); celui de Hg'' est amorphe, jaune orangé. Le sel d'Ag est blanc jaunâtre, amorphe, mais il se dissout très aisément dans l'ammoniaque et celle-ci abandonne ensuite des cristaux orangés de formule $[\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})\text{Cl}^5](\text{NH}_4\text{Ag})^2, \text{H}_2\text{O}$. Ces cristaux perdent à l'air en 4-5 jours toute leur ammoniaque et leur eau en se transformant épigéniquement en sel d'argent de couleur jaune verdâtre.

Les sels de Rb et Cs existent aussi; mais je n'ai pu encore les obtenir parfaitement purs.

Les pyridinopentachloro-iridites sont susceptibles de perdre un atome de métal M' sous l'influence du chlore, de l'acide nitrique, de l'eau régale, en donnant une nouvelle série qui sera décrite prochainement, les *pyridinopentachloro-iridates* $\text{Ir}(\text{C}^5\text{H}^5\text{N})\text{Cl}^5\text{M}$. D'autres oxydants, $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$, CrO_3 , $\text{Fe}(\text{CN})^6\text{K}^3$, Br, sont sans effet; le chlorure aurique produit à chaud la coloration rose des pyridinopentachloro-iridates, mais la couleur jaune primitive se reproduit pendant le refroidissement.

Les pyridinopentachloro-iridites alcalins sont très stables. Les acides étendus, même à chaud, ne les altèrent pas. SO_4H^2 concentré, à 100°, les dissout, puis laisse séparer une poudre jaune, si l'on dilue, mais il n'enlève pas la pyridine.

Les alcalis étendus, à froid, sont sans effet spécial; à chaud, ils n'expulsent pas de pyridine, mais font virer la teinte à un jaune plus franc et l'on peut alors constater que l'acide chlorhydrique forme un pyridinopentachloro-iridate; il est vraisemblable qu'il s'est formé quelque oxyde d'iridium pyridiné qui s'est suroxydé, puis est passé à l'état de composé chloré lors de l'addition de l'acide.

H^2S , même à chaud, ne forme de sulfure d'iridium qu'au bout d'un temps considérable, mais Na^2S expulse toute la pyridine si l'on fait bouillir quelques heures.

Tous ces caractères font ressortir la stabilité remarquable des pyridino-pentachloro-iridites.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur quelques nouveaux dérivés complexes de l'iridium : iridotétrachloroxalates et tétrachloro-iridites.* Note de M. A. DUFFOUR, présentée par M. A. Haller.

On sait ⁽¹⁾ que si l'on soumet à l'ébullition une solution renfermant, avec de l'oxalate neutre potassique, du chloro-iridite de potassium IrCl^6K^3 , il y a échange partiel des radicaux C^2O^1 et Cl^2 . Cette réaction fournit toujours et uniquement, quelle que soit la proportion des substances réagissantes, l'iridodichloroxalate tripotassique $\text{IrCl}^2(\text{C}^2\text{O}^1)^2\text{K}^3$, sel intermédiaire entre le chloro-iridite et l'iridoxalate $\text{Ir}(\text{C}^2\text{O}^1)^3\text{K}^3$. L'existence de ce sel fait prévoir celle d'un autre composé intermédiaire, plus voisin du chloro-iridite, l'iridotétrachloroxalate $\text{IrCl}^4(\text{C}^2\text{O}^1)\text{K}^3$ que, grâce à l'emploi des sels sodiques, j'ai parvenu à isoler.

Sel sodique. — Versons en effet dans une solution chaude de chloro-iridate disodique IrCl^6Na^2 , $6\text{H}^2\text{O}$, de l'oxalate neutre de sodium. Après une vive effervescence et un verdissement de la liqueur qui manifestent la transformation du chloro-iridate en chloro-iridite, l'ébullition se poursuivant, la teinte redevient rouge. La liqueur, concentrée à chaud, puis refroidie, abandonne des cristaux de chlorure de sodium et même d'oxalate, si ce dernier sel a été mis en excès. Ce dépôt étant séparé par décantation, la solution évaporée s'épaissit, mais ne cristallise pas. Il résulte visiblement de ce qui suit que cette liqueur n'est autre que la solution aqueuse de l'iridotétrachloroxalate trisodique $\text{IrCl}^4(\text{C}^2\text{O}^1)\text{Na}^3$ formé dans la réaction

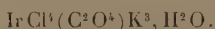


Sel potassique. — Ce sel sodique, en effet, se transforme aisément dans le sel potassique correspondant par simple échange des métaux alcalins : il suffit d'ajouter à la liqueur incristallisable précédente un excès de chlorure

(¹) M. VÈZES et A. DUFFOUR, *Iridodichloroxalates* (Bull. Soc. ch., 4^e série, t. V, 1909, p. 869).

de potassium et de l'abandonner ensuite à l'évaporation, pour voir bientôt se former de nombreuses lamelles ou aiguilles, d'une couleur rouge brun foncé, presque noires, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations.

Ces cristaux, en forme de prismes orthorhombiques, très dichroïques et assez fortement biréfringents, constituent, d'après les analyses qui en ont été faites, l'iridotétrachloroxalate tripotassique monohydraté



Ce sel est un composé défini, sa composition n'étant modifiée, ni par un changement dans la proportion des matières ayant servi à le préparer, ni même par dissolution ou cristallisation. Comme d'autre part sa solution n'offre ni les caractères des oxalates (pas de précipité avec les chlorures alcalino-terreux), ni ceux des chlorures (avec l'azotate d'argent précipité qui n'est pas le chlorure), cette combinaison se range parmi celles désignées sous le nom de *complexes*.

Sel d'argent. — L'addition de nitrate d'argent en léger excès, à une solution froide du sel potassique, fournit en effet un abondant précipité de couleur marron très clair, aisé à séparer par filtration de l'eau-mère complètement décolorée; après lavages répétés à l'eau chaude et dessiccation, ce précipité laisse une masse amorphe, friable, à peu près insoluble dans l'eau et qui constitue l'iridotétrachloroxalate triargentique anhydre $\text{IrCl}^4(\text{C}^2\text{O}^4)\text{Ag}^3$. Un contact prolongé avec l'eau pure finit par lui donner une texture cristalline en même temps qu'une teinte plus foncée.

Ce sel d'argent, beaucoup mieux que le sel sodique primitif, permet d'obtenir, par double décomposition avec les divers chlorures alcalins, les iridotétrachloroxalates correspondants (Rb, Cs, NH^4). Ce sont des sels monohydratés, aisément solubles dans l'eau, qui affectent, comme le sel potassique, la forme d'aiguilles orthorhombiques, très dichroïques et qui vraisemblablement sont isomorphes de ce dernier.

Acide iridotétrachloroxalique. — Mais le composé de beaucoup le plus intéressant que permet d'isoler le sel argentique, c'est l'acide correspondant $\text{IrCl}^4(\text{C}^2\text{O}^4)\text{H}^3$. Versons sur ce sel la quantité équivalente d'acide chlorhydrique en solution aqueuse froide, à peu près normale, et séparons par filtration la liqueur fortement colorée en rouge, du chlorure d'argent qui s'est formé; cette liqueur, rapidement évaporée par le vide sur l'acide sulfurique, cristallise incomplètement et présente, disséminées dans une masse amorphe brun rouge, un grand nombre de lamelles cristallines, à contour hexagonal allongé, dichroïques et rappelant à s'y méprendre, par tous leurs

caractères, certaines formes du sel potassique. Ces lamelles représentent vraisemblablement l'acide iridotétrachloroxalique sous son état cristallisé. La liqueur qui les a fournies présente en effet une réaction fortement acide et déplace de leurs sels non seulement l'acide carbonique, mais aussi l'acide chlorhydrique lui-même : au contact de cette solution le chlorure de potassium est transformé en aiguilles d'iridotétrachloroxalate.

Acide tétrachloro-irideux. — L'acide précédent est très instable. Si l'on essaie, après la première dessiccation, de le faire recristalliser, on n'obtient plus, au sein d'une matière brun rouge verdâtre incristallisable, que des aiguilles incolores d'acide oxalique; il ne se produit en même temps aucun départ de chlore, ni d'acide chlorhydrique, même si l'on a pris soin de laisser la matière, plusieurs jours durant, dans le vide, sur la potasse caustique. Ceci nous conduit à admettre le mode suivant de décomposition



Les faits suivants viennent à l'appui de cette hypothèse. Ajoutons à la masse dissoute du carbonate de baryum précipité, une vive effervescence se produit, l'acide oxalique transformé en oxalate de baryum insoluble, se sépare aisément de la liqueur rouge qui, évaporée à sec, fournit des écailles brillantes, déliquescentes d'une matière incristallisable dont la composition répond à la formule $(\text{Ir Cl}^4)^2 \text{Ba}$. La combinaison $\text{Ir Cl}^4 \text{H}$, prévue dans l'équation ci-dessus, existe donc et constitue un véritable acide monobasique, très stable. Nous le désignerons sous le nom d'*acide tétrachloro-irideux*, le rapprochant ainsi de l'acide hexachloro-irideux qui se rattache comme lui à l'iridium trivalent et dans lequel il se transforme d'ailleurs aisément par simple addition d'acide chlorhydrique.

Une autre raison de croire à l'existence de ce nouvel acide, c'est que son sel barytique donne avec le nitrate d'argent un précipité brun verdâtre assez clair qui n'est nullement le chlorure d'argent, mais un composé irido-argentique. Le sel de baryum, ayant tout son chlore dissimulé, ne saurait être un sel double; c'est un vrai sel complexe.

Ainsi donc : 1° Il est possible de passer des chloro-iridites $\text{Ir Cl}^6 \text{M}^3$ aux iridoxalates $\text{Ir} (\text{C}^2\text{O}^4)^3 \text{M}^3$ par substitution progressive du radical oxalique C^2O^4 au chlore Cl^2 ; l'analogie de constitution de ces deux types importants de combinaison ressort nettement de ce fait.

2° Aux types déjà connus de combinaisons complexes chlorées de l'iridium, il semble bien qu'on puisse adjoindre un type nouveau, les tétrachloro-iridites $\text{Ir Cl}^4 \text{M}$. Ces sels rapprocheraient une fois de plus l'iridium

de ces autres métaux trivalents qui lui ressemblent à tant d'égards, l'aluminium, le fer, le chrome et qui, eux aussi, donnent de telles combinaisons.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Phosphates d'uranyle et d'amines.*

Note de M. L. BARTHE, présentée par M. A. Haller.

Il n'est pas à notre connaissance qu'on ait préparé des combinaisons minéro-organiques d'uranium autres que celles décrites par Carson et Norton ⁽¹⁾, correspondant aux formules $2C^3H^9N + H^2U^2O^7$, $2C^2H^7N + H^2U^2O^7$, $2CH^5N + H^2U^2O^7$, composés qu'on peut considérer comme des diuranates de triméthylamine, d'éthylamine et de méthylamine en les rapprochant de la formule du diuranate de calcium CaU^2O^7 , obtenue antérieurement par Ditte ⁽²⁾.

Nous avons pu obtenir très facilement, et d'une façon uniforme, les phosphates d'uranyle et de méthylamine, d'uranyle et d'éthylamine, d'uranyle et de triméthylamine, en saturant une solution aqueuse d'acide orthophosphorique par un très grand excès de l'amine dont on veut obtenir la combinaison, et ajoutant à cette solution, en agitant continuellement, une solution d'acétate d'uranium versée goutte à goutte. Il se forme un précipité colloïdal, homogène, jaune pâle, qui se dépose très lentement, et qu'on lave par décantations successives avec de l'eau saturée de l'amine, puis avec de l'alcool, en ayant soin de l'agiter chaque fois avec ces véhicules. Le lavage de ces combinaisons ne sera pas fait sur filtre, à cause des fausses routes qui se produisent dans la lixiviation, et qui empêchent un lavage complet. On achève de dessécher les précipités sur plaques poreuses sous la cloche à acide sulfurique.

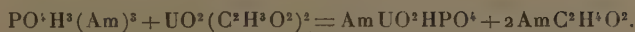
Les combinaisons ainsi obtenues sont très stables : elles ne se dissocient pas à l'étuve à 100°. Par la dessiccation, elles prennent l'aspect corné des composés gélatineux déshydratés, et elles ne se pulvérisent bien que lorsqu'elles sont complètement desséchées. A cet état seulement, leur composition est constante.

L'équation générale de préparation de ces nouvelles combinaisons

(1) CARSON et NORTON, in *Beilstein*, 3^e édit., p. 1119, 1120.

(2) DITTE, in *Dict. Wurtz*, 2^e Suppl., p. 923.

minéro-organiques est la suivante :



Elles se forment donc par double décomposition, ce qui les distingue théoriquement des substances chimiques colloïdales; en particulier leur composition est indépendante de la concentration des substances qui leur donnent naissance.

Nous avons préparé :

Le phosphate d'uranyle et de méthylamine, $\text{CH}^3\text{NH}^3\text{UO}^2\text{PO}^4$.

Le phosphate d'uranyle et d'éthylamine, $\text{C}^2\text{H}^5\text{NH}^3\text{UO}^2\text{PO}^4$.

Le phosphate d'uranyle et de triméthylamine, $(\text{CH}^3)^3\text{NH UO}^2\text{PO}^4$.

Pour déterminer la composition de ces combinaisons, et établir leur formule, nous avons dosé l'uranium par la méthode de Pisani, en obtenant le pyrophosphate d'uranyle, $\text{UO}^2\text{P}^2\text{O}^7$, qui renferme 66,85 d'uranium pour 100. En incinérant ces combinaisons organo-métalliques on obtient un résidu grisâtre : il est indispensable de procéder à deux ou trois incinérations successives après avoir humecté le résidu avec de l'acide nitrique : dans ces conditions on peut effectuer l'incinération sur un brûleur à gaz, et l'on obtient un pyrophosphate d'uranyle de couleur uniforme jaune serin.

L'azote a été dosé par la méthode volumétrique de Dumas.

Les analyses effectuées montrent bien que l'on a affaire aux combinaisons dont la formule a été décrite plus haut, combinaisons bien définies, qui n'appartiennent pas au groupe des colloïdes qui n'ont pas de composition constante.

Cet aspect colloïdal, cette gélatinisation est peut-être due à l'ion uranium très élevé (239). On sait en effet que les ions produisent la coagulation d'autant plus facilement que leur valeur est plus élevée.

D'ailleurs ces combinaisons prennent encore naissance dans les solutions chaudes et même bouillantes des corps réagissants, et elles conservent toujours leur aspect colloïdal. Elles sont insolubles dans l'eau froide qui prend une couleur opaline jaunâtre, comme si elle renfermait du soufre colloïdal. Déshydratées elles donnent des poudres de couleur jaune serin se dissolvant très facilement dans les acides minéraux étendus, surtout à chaud, en fournissant une solution limpide et jaunâtre.

La méthode qui nous a permis de préparer ces nouvelles combinaisons, appliquée aux bases terreuses, donne lieu à la production de nouvelles séries de composés minéro-organiques que nous analysons en ce moment.

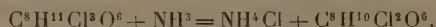
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des alcalis sur les chloraloses.*

Note de MM. M. HANRIOT et A. KLING, présentée par M. A. Gautier.

Lorsqu'on fait agir à chaud une solution aqueuse de potasse ou de soude sur un chloralose, la solution brunit immédiatement et l'on obtient un chlorure alcalin en même temps que les produits de décomposition par les alcalis du sucre qui entrait dans la constitution du chloralose.

En milieu anhydre, on évite l'hydrolyse du chloralose; la potasse enlève du chlore sans détruire entièrement la molécule. Voici comment il convient d'opérer. On sature de gaz ammoniac de l'alcool méthylique parfaitement desséché; on y dissout $\frac{1}{4}$ de son poids de *p*-chloralose et l'on chauffe 4 à 5 heures en tubes scellés. A l'ouverture des tubes, il n'y a pas de pression; le liquide a bruni et sent fortement l'acétamide; il y a, en outre, un dépôt abondant de chlorure d'ammonium. On le sépare, on évapore à sec, on reprend par l'alcool éthéré qui abandonne encore du chlorure d'ammonium, puis on purifie la partie dissoute par des cristallisations répétées. Finalement, on obtient de belles aiguilles incolores fondant à 156° et représentant 20 pour 100 du poids du chloralose.

Comme l'analyse avait montré que ce corps renferme encore les $\frac{2}{3}$ du chlore du chloralose primitif, nous avons d'abord supposé que l'ammoniac enlevait une molécule d'acide chlorhydrique d'après l'équation



Or de nombreuses analyses de ce produit nous ont toutes fourni des chiffres d'hydrogène notablement supérieurs à celui qu'exige cette formule.

Nous avons donc dû admettre pour ce corps la formule $C^8H^{12}Cl^2O^6$, qui ne diffère de celle du chloralose primitif que par le remplacement d'un atome de chlore par un atome d'hydrogène $C^7H^{11}O^6CCl^3$ devenant $C^7H^{11}O^6-CHCl^2$.

Il faut donc admettre qu'une partie du corps sert de réducteur à l'autre, ce qui explique le faible rendement que donne cette réaction. Ce corps, que nous avons appelé *dichloroparachloralose* fond à 156°-157°; il est très soluble dans l'eau et l'alcool chauds, moins soluble à froid (100 parties d'alcool à 95 pour 100 en dissolvent, à 18°, 7^g, 73; 100 parties d'eau à 18° dissolvent 3^g, 866. Son pouvoir rotatoire $\alpha_D = -10^\circ, 57$. Enfin, nous avons trouvé, par la cryoscopie de sa solution aqueuse, 306 pour son poids moléculaire (la théorie serait 275).

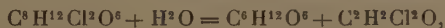
Ce corps peut être éthérifié par la méthode de Baumann. On en dissout 5^g dans 300^{cm³} d'eau, on ajoute 50^{cm³} de lessive de soude, puis 20^g de chlo-

rure de benzoyle, et l'on agite plusieurs heures jusqu'à ce que l'odeur du chlorure de benzoyle ait entièrement disparu : on vérifie l'alcalinité de la liqueur et l'on épuise par l'éther. On sèche celui-ci sur la chaux; par évaporation, il donne une masse visqueuse qui cristallise à la longue en belles aiguilles fusibles à 192°. Un dosage d'acide benzoïque (67,7 pour 100) caractérise ce composé comme le dérivé tribenzoylé.

Hydrolyse du dichloro-p-chloralose. — La réaction qui donne naissance au composé dichloré étant irrégulière, nous avons soumis ce corps à diverses réactions de décomposition pour vérifier sa formule. Il s'hydrolyse quand on le fait bouillir pendant 6 heures au réfrigérant ascendant avec l'acide chlorhydrique étendu (6^s du corps, 7^s de HCl, 30^s d'eau). Il passe à la distillation une petite quantité d'un liquide réducteur, tandis que le liquide non distillé renferme du glucose qui a pu être isolé à l'état d'ozazone.

Le liquide distillé présente les réactions de l'aldéhyde dichlorée $C^2H^2Cl^2O$ ou de son produit de décomposition par l'eau, le glyoxal; ainsi, par la phénylhydrazine, nous avons obtenu l'ozazone du glyoxal fondant à 165°; nous avons de même préparé la glyoxine fondant à 178°-179°, caractérisée par son dosage d'azote ($N = 32,30$).

Ainsi, par hydrolyse, ce corps se décompose en glucose et aldéhyde dichlorée



ce qui confirme bien la formule que nous lui attribuons.

Oxydation du dichloro-p-chloralose. — On chauffe une partie de ce corps avec 3 parties d'acide nitrique de densité 1,2, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses, on chasse l'excès d'acide au bain-marie, puis on reprend par l'eau chaude et l'on ajoute un excès d'ammoniaque. Le tout se dissout d'abord, puis il se dépose au bout de quelques instants un abondant précipité blanc qui, par cristallisations dans l'alcool, fournit de belles paillettes nacrées fusibles à 161°-162°. Il est fort peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'alcool. Ce n'est pas un sel ammoniacal, car l'acide chlorhydrique ne lui enlève pas d'ammoniaque à froid. Son analyse conduit à la formule $C^7H^9Cl^2O^5 - COAzH^2$.

Ce corps est donc l'amide de l'acide que nous cherchions à isoler.

Si on le dissout dans l'eau, puis, qu'on y dirige un courant de gaz nitreux, il se dégage de l'azote. Au bout de quelques heures de contact, on évapore dans le vide, on reprend par un mélange d'alcool et d'éther et l'on évapore la solution qui abandonne de belles aiguilles fondant à 129°-130°. Ce corps perd continuellement de l'eau dans le vide sec, en sorte qu'il est impossible d'en obtenir de bonnes analyses. Il semble être un mélange d'acide et de lactone.

On l'obtient plus aisément pur en reprenant directement par l'eau bouillante le produit d'attaque du dichlorochloralose par l'acide nitrique. Il se dissout, et par refroidissement, il se dépose des gouttelettes huileuses qu'on amorce avec des cristaux provenant de l'opération précédente.

Cette lactone, peu soluble dans l'eau, se dissout à froid dans les alcalis en donnant des sels bien définis.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du chlorure de méthylène sur le para-para-ditolylméthane*. Note de M. JAMES LAVAUX, présentée par M. A. Haller.

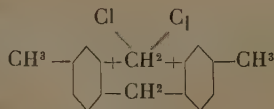
Dans le but d'obtenir synthétiquement le 2.7-diméthylantracène, j'ai fait agir CH_2Cl^2 sur le *pp*-ditolylméthane en présence de AlCl_3 . J'avais déjà par ce procédé, en employant des ditolylméthanes fournis par CH_2Cl^2 toluène et AlCl_3 , obtenu un mélange de deux diméthylantracènes A et B que j'ai décrits précédemment ⁽¹⁾. J'ai rencontré l'association de ces mêmes carbures dans les produits d'un assez grand nombre de réactions diverses effectuées sous l'influence de AlCl_3 , sauf une. Ce sont :

- 1° $\text{CH}_2\text{Cl}^2 + \text{toluène} + \text{AlCl}_3$.
- 2° $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^4 + \text{toluène} + \text{AlCl}_3$.
- 3° $\text{CHCl}^3 + \text{toluène} + \text{AlCl}_3$.
- 4° Toluène + AlCl_3 .
- 5° $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}_2\text{Cl} + \text{toluène} + \text{AlCl}_3$.
- 6° $\text{CH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH}_2\text{Cl} + \text{toluène} + \text{AlCl}_3$.
- 7° $\text{CH}^3 - \text{C}^6\text{H}^4 - \text{CH}_2\text{Cl} + \text{AlCl}_3$.
- 8° $\text{AlCl}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}^2 + \text{ditolylméthane}$ (mélange de plusieurs isomères fournis par CH_2Cl^2 et toluène).
- 9° Diméthylantracène de Wachendorff et Zincke.

L'étude de ces carbures ne m'a pas permis jusqu'ici d'établir en toute certitude leur constitution mais m'a conduit à les considérer actuellement comme devant être les diméthylantracènes 1-6 pour A et 2-7 pour B.

C'est dans le but de contrôler ces déductions que j'ai tenté d'effectuer la synthèse du diméthylantracène 2-7.

L'action de CH_2Cl^2 sur le *pp*-ditolylméthane, si elle se passe normalement, doit ne fournir qu'un seul diméthylantracène, l'isomère 2-7 :



Dans cette réaction, il se produit d'abord le dihydrure qui, perdant ensuite H^2 , donne le diméthylantracène lui-même.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. 139, p. 976; t. 140, p. 44; t. 141, p. 204 et 354; t. 143, p. 687 et t. 146, p. 135.

J'ai employé un *pp*-ditolylméthane que j'ai obtenu très pur par une nouvelle méthode dérivée de celle de J. Weiler (*Ber.*, t. VII, p. 1181). C'est la condensation du toluène sous l'influence de SO^3H^2 en solution acétique avec le trioxyméthylène au lieu du méthylal qu'employait Weiler et dans des conditions d'expériences beaucoup plus simples et plus commodes. Le ditolylméthane brut ainsi obtenu bout à 293° . En le dissolvant dans l'alcool et y projetant un excès de neige carbonique puis essorant le magma à la trompe, sans autre précaution que d'ajouter de temps en temps de la neige carbonique, on retient une notable quantité d'un carbure qui, après évaporation de CO^2 sera recristallisé deux ou trois fois dans l'alcool par un léger refroidissement. C'est le *pp*-ditolylméthane que j'ai caractérisé en le transformant en deux dérivés connus : dérivé dinitré fusible à 164° et *pp*-ditolylcétone fusible à 94° .

Le *pp*-ditolylméthane ainsi obtenu fondait à 28° . Il me semble plus pur que celui que E. Ador et A. Rillet parvinrent après un grand nombre de distillations à faire cristalliser dans l'alcool. Celui-ci fondait à 22° - 23° et provenait de la réduction de la ditolylcétone par HI et Ph , tandis que le carbure de Weiler resta liquide et ne put être solidifié à -15° :

Pour condenser ce carbure avec CH^2Cl^2 on mélange

Ditolylméthane	20 ^g
CH^2Cl^2	30
AlCl^3	30

Il faut refroidir un peu au début, chauffer ensuite au bain d'eau et terminer à 100° . On verse ensuite le produit dans l'eau où il se prend en une masse solide qu'on délaie en ajoutant au tout 100cm^3 de toluène. Celui-ci décanté tient en suspension 7^g de diméthylanthracène qu'on essore. Il en reste 1^g en dissolution qu'on obtient par distillation.

En étudiant ce diméthylanthracène, j'ai constaté que ce n'était pas le corps unique que devrait donner le *pp*-ditolylméthane si la réaction était normale. Alors que je croyais faire la synthèse du 2.7-diméthylanthracène et obtenir le corps B, j'avais recueilli un mélange de ce carbure avec une grande quantité de son isomère A. Celui-ci domine fortement comme dans toutes les réactions où j'ai rencontré ce mélange.

Je dois ajouter que j'ai obtenu exactement le même résultat en employant, au lieu du *pp*-ditolylméthane cristallisé (f. 28°), le produit brut liquide d'où je l'ai retiré. Ce produit semble pouvoir contenir d'autres isomères.

Au point de vue de la constitution du carbure B cette expérience n'est pas probante, mais elle apporte un renseignement nouveau intéressant dans cette étude. Elle montre que AlCl^3 produit une transposition moléculaire importante soit du ditolylméthane en réaction, soit du diméthylanthracène en formation et qu'il y a là des positions avantageées des groupes

CH^3 vis-à-vis de AlCl^3 . Il se produit ici quelque chose d'analogue à la formation constante de dérivés isopropyliques en présence de AlCl^3 aussi bien en partant du chlorure de propyle normal que du chlorure d'isopropyle.

Cela montre encore qu'il faut perdre l'espoir d'obtenir avec certitude un diméthylanthracène de constitution prévue par condensation de CH^2Cl^2 sur un ditolylméthane de constitution appropriée, en présence de AlCl^3 . Enfin le seul fait de la présence du *pp*-ditolylméthane dans les réactions 1° et 8° citées plus haut, suffit désormais à concevoir la formation des deux diméthylanthracènes A et B.

THERMOCHIMIE. — *Recherches sur les dérivés du styrolène; rectification de quelques erreurs expérimentales.* Note de M. P. LEMOULT, présentée par M. E. Jungfleisch.

MM. Auwers, Roth et Eisenlohr ont publié dans les *Annalen der Chemie*, t. 373, 1910, p. 239 à 290, des recherches expérimentales sur la chaleur de combustion de quelques carbures non saturés, parmi lesquels figurent le styrolène et quelques-uns de ses homologues; les valeurs qu'ils ont trouvées pour ces derniers corps (*loc. cit.*, p. 282) sont indiquées dans la colonne I du Tableau suivant:

	Mesuré (Auwers).	Calculé.		Mesuré (Lemoult).
		Formule I.	Formule II.	
Styrolène C^8H^8	1035,3 ^{cal}	1036 ^{cal}	1064 ^{cal}	1059,1 ^{cal}
α -méthylstyrolène.....	1193,9	1193	1221	1217,3
β -méthylstyrolène.....	1190,0	1193	1221	»
β -éthylstyrolène.....	1346,1	1350	1378	»
$\alpha\beta$ -diméthylstyrolène....	1347,7	1350	1378	1373,4
Triméthylstyrolène.....	1510,6	1507	1535	»
$\beta\beta$ -diéthylstyrolène.....	1665,0	1664	1692	»
$\alpha\beta$ -méthylphénylstyrolène..	»	»	1943	1939,0
Diphénylstyrolène.....	»	»	2508	2510,3
Dipara-méthoxystilbène...	»	»	2022	2018

Ces valeurs forment une série extrêmement régulière puisque les isomères y ont pratiquement même chaleur de combustion, et puisque entre les homologues successifs, les différences moyennes sont 156,6; 155; 163,7 et 154,4 alors que la constante d'homologie est voisine de 157^{cal}. Je les ai comparées aux valeurs théoriques qu'on peut calculer par les formules que j'ai établies (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 8^e série, t. I, p. 496, et t. V, 1905, p. 5;

et ce Recueil, t. CXLIII, 1906, p. 603) et j'ai constaté, entre les deux séries de nombres, une discordance singulière. On sait en effet qu'un carbure $C^x H^y$ a une chaleur de combustion donnée par $102x + \frac{55}{2}y$ (formule I) s'il est saturé et par $102x + \frac{55}{2}y + 28^{\text{cal}}$ s'il est éthylnique (formule II); les résultats calculés par la formule I sont inscrits dans la colonne II; et ceux que donne la formule II, dans la colonne III.

Comme on le voit, les nombres expérimentaux de la colonne I coïncident presque exactement avec les valeurs calculées de la colonne II et sont, par conséquent, inférieurs d'environ 28^{cal} aux valeurs de la colonne III; or c'est précisément avec ces dernières qu'ils devraient coïncider si le styrolène et ses homologues sont des carbures éthylniques. Pour expliquer ces différences constantes, il faut ou bien admettre, ce qui est fort invraisemblable, que les dérivés du styrolène se comportent comme s'ils étaient saturés, ou bien que la méthode de calcul est en défaut, ou enfin que les résultats expérimentaux des auteurs cités sont entachés d'erreurs.

De nouvelles expériences étaient nécessaires pour trancher la question et j'ai dû reprendre la mesure de la chaleur de combustion de quelques dérivés du styrolène; ces expériences m'ont donné des nombres toujours supérieurs et de beaucoup, à ceux qui avaient été adoptés; et de plus, en accord très satisfaisant avec les valeurs théoriques calculées pour des carbures éthylniques; les nombres que j'ai trouvés figurent dans la colonne IV; voici le détail de mes déterminations:

Styrolène. — Des échantillons mis en ampoules fermées, au moment même de leur distillation, ont été brûlés quelques instants après cette distillation; la moyenne des résultats a été de $10179^{\text{cal}},8$ par gramme; 16 heures après cette distillation, la valeur calorifique n'a pas changé et j'ai trouvé $10172^{\text{cal}},5$; c'est seulement au bout de quelques jours que la polymérisation en métastyrolène se fait sentir par une diminution de la chaleur de combustion (par exemple $10105^{\text{cal}},5$) et que cette diminution suit ensuite les progrès de la polymérisation. La moyenne des résultats relatifs au styrolène fraîchement distillé est $10173^{\text{cal}},3$ par gramme et je n'ai retrouvé ni la valeur 9949^{cal} adoptée par MM. Auwers, Roth et Eisenlohr, ni l'augmentation singulière de cette valeur avec le temps (9943^{cal} puis après 12 heures, 9989^{cal} par gramme) signalée par eux, ni le chiffre donné par Stohmann et Langbein 10044^{cal} ; cette moyenne, rapportée à la molécule, donne $1059^{\text{cal}},1$, au lieu du chiffre 1064^{cal} attendu, l'écart est donc inférieur à $\frac{1}{2100}$.

α -méthylstyrolène et $\alpha\beta$ -diméthylstyrolène. — Parmi les autres produits étudiés par les auteurs allemands, j'ai préparé et purifié avec grand soin les deux dont j'indique les noms; le premier m'a donné par gramme $10302^{\text{cal}},7$, puis $10298^{\text{cal}},9$, puis enfin $10309^{\text{cal}},1$, dont la moyenne $10303^{\text{cal}},6$ (au lieu de 10111^{cal} , adoptée par les

auteurs cités) donne pour la molécule $1217^{\text{cal}},3$. Le second de ces corps donne par gramme $10402^{\text{cal}},7$ et 10385^{cal} , dont la moyenne $10393^{\text{cal}},8$ (au lieu de 10202^{cal}), conduit à la chaleur de combustion moléculaire $1373^{\text{cal}},4$; ces résultats sont donc d'accord avec la théorie.

$\alpha\beta$ -méthylphénylstyrène et diphénylstyrène. — Ces deux corps ont été étudiés pour voir si la présence d'un second noyau phényl dans la molécule ne ferait pas subir à la surcharge éthylénique 28^{cal} une diminution sensible; or, ils ont donné respectivement 1939^{cal} et $2510^{\text{cal}},3$, au lieu de 1943^{cal} et 2508^{cal} que donne le calcul, et, par suite, ces mesures rendent douteuse l'hypothèse d'une telle dépréciation de la surcharge.

Dipara-méthoxystilbène. — Avec ce corps, dont un bel échantillon m'a été remis par M. Pascal, j'ai eu l'occasion d'éprouver ma méthode de calcul dans un cas assez compliqué (trois singularités dans la molécule), il m'a fourni en effet la valeur expérimentale 2018^{cal} , alors que le calcul annonçait 2022^{cal} .

Comme on le voit, les nombres déterminés expérimentalement s'accordent au mieux avec les valeurs « qu'on est en mesure de calculer d'avance », contrairement à ce que pensaient MM. Auwers, Roth et Eisenlohr. Si la méthode de calcul peut encore être perfectionnée, il n'est peut-être pas inutile de dire que M. E. Fischer la considère comme « d'une signification incomparablement plus étendue que ce que l'on connaissait auparavant et comme un contrôle pour les déterminations expérimentales ».

MINÉRALOGIE. — *Détermination des constantes cristallographiques de quelques apatites artificielles.* Note (1) de M. A. DE SCHULTEN, présentée par M. A. Lacroix.

Les apatites que j'ai examinées ont été préparées par la fusion des chlorures ou bromures avec le phosphate ou l'arséniate tribasique, ou avec le phosphate neutre d'ammonium. J'avais obtenu antérieurement les apatites de cadmium en cristaux microscopiques (*Bull. Soc. chim.*, 1889). J'ai réussi à préparer ces apatites, sauf l'apatite bromée, en cristaux mesurables en opérant sur 250^{g} de chlorure ou bromure de cadmium.

Apatite chlorée de calcium. — Cristaux relativement gros; faces $m(10\bar{1}0)$ et $b'(10\bar{1}1)$. L'angle $b'b'(10\bar{1}1)(01\bar{1}1)$ mes. $36^{\circ}35'$, d'où $c = 0,6983$. Manross avait trouvé cet angle égal à $36^{\circ}47'$.

Apatite chlorée de strontium. — Prismes très allongés, très brillants;

(1) Présentée dans la séance du 15 mai 1911.

faces $m(10\bar{1}0)$, $b'(10\bar{1}1)$ et $a'(11\bar{2}1)$. Angles mesurés $b'b'(10\bar{1}1)(10\bar{1}\bar{1})$ $^{\circ}100^{\circ}14'$, $b'm(10\bar{1}1)(10\bar{1}0)$ $50^{\circ}4'$ (calc. $50^{\circ}7'$), $b'm(10\bar{1}1)(10\bar{1}0)$ $50^{\circ}10'$ (calc. $50^{\circ}7'$), $b'a'(10\bar{1}1)(11\bar{2}1)$ $26^{\circ}51'$ (calc. $26^{\circ}45'$); d'où $c = 0,7237$.

Apatite chlorée de baryum. — Très petits prismes; faces $b'(10\bar{1}1)$ et $m(10\bar{1}0)$. Angles mesurés $b'm(10\bar{1}1)(10\bar{1}0)$ $^{\circ}49^{\circ}45'$, $b'b'(10\bar{1}1)(01\bar{1}1)$ $37^{\circ}40'$, $37^{\circ}46'$ (calc. $37^{\circ}42'$); d'où $c = 0,7333$.

Apatite chlorée de cadmium. — Prismes incolores; faces $b'(10\bar{1}1)$, $b^{\frac{1}{2}}(20\bar{2}1)$, $m(10\bar{1}0)$. Angles mesurés $b^{\frac{1}{2}}m(20\bar{2}1)(10\bar{1}0)$ $32^{\circ}43'$, $32^{\circ}44'$, $32^{\circ}37'$, moy. $^{\circ}32^{\circ}41'$, $b^{\frac{1}{2}}m(20\bar{2}1)(1\bar{1}00)$ $65^{\circ}6'$ (calc. $65^{\circ}7'$), $b'm(10\bar{1}1)(10\bar{1}0)$ $52^{\circ}33'$ (calc. $52^{\circ}4'$); d'où $c = 0,6749$.

Apatite arsénisée chlorée de cadmium. — Prismes incolores; faces $b'(10\bar{1}1)$ et $m(10\bar{1}0)$. Angles mesurés $b'b'(10\bar{1}1)(01\bar{1}1)$ $^{\circ}35^{\circ}1'$, $b'm(10\bar{1}1)(10\bar{1}0)$ $53^{\circ}1'$ (calc. $53^{\circ}1'$), $b'm(10\bar{1}1)(1\bar{1}00)$ $72^{\circ}29'$ (calc. $72^{\circ}29^{\frac{1}{2}}'$); d'où $c = 0,6522$.

Apatite arsénisée bromée de cadmium. — Prismes jaunes; faces $b'(10\bar{1}1)$ et $m(10\bar{1}0)$. Angles mesurés $b'b'(10\bar{1}1)(01\bar{1}1)$ $34^{\circ}37'$, $40'$, $38'$, $32'$, $31'$, moy. $^{\circ}34^{\circ}36'$, $b'm(10\bar{1}1)(1\bar{1}00)$ $72^{\circ}31'$, $72^{\circ}50'$, $72^{\circ}32'$ (calc. $72^{\circ}42'$), $b'm(10\bar{1}1)(10\bar{1}0)$ $53^{\circ}28'$, $53^{\circ}22'$, $53^{\circ}32'$ (calc. $53^{\circ}30'$); d'où $c = 0,6408$.

Tableau des constantes cristallographiques des apatites.

	$b'b'(10\bar{1}1)(01\bar{1}1)$.	c .
Ap. ars. br. de Cd.....	34.36 ⁰	0,6408
Ap. ars. chl. de Cd.....	35. 1	0,6522
Ap. chl. de Cd.....	35.48	0,6749
Ap. chl. de Ca.....	36.35	0,6983
Ap. fluor. de Ca (ap. naturelle).....	37.44 ^{$\frac{1}{2}$}	0,7346
Ap. chl. de Sr.....	37.24	0,7237
Ap. chl. de Ba.....	37.42	0,7333
Ap. chl. de Pb (pyromorphite).....	37.47 ^{$\frac{1}{2}$}	0,7362
Ap. ars. chl. de Pb (mimétèse).....	37.21 ^{$\frac{1}{2}$}	0,7224
Ap. vanad. chl. de Pb (vanadinite).....	37. 2	0,71218

Il ressort de ce Tableau que dans les apatites chlorées de Ca, Sr, Ba et Pb, l'axe c va en diminuant avec le poids atomique du métal. Par contre, cet axe diminue par la substitution d'un halogène par un autre de poids ato-

mique plus élevé (le fluor dans l'apatite naturelle par le chlore, et le chlore par le brome dans les apatites arsénisées de cadmium). De même, l'influence de la substitution du phosphore par l'arsenic se manifeste par la diminution de l'axe *c* dans la pyromorphite et la mimétèse, et dans les apatites chlorées de cadmium.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'assise silicifère du tégument séminal des Ravenala*. Note de M. E. DECROCK, présentée par M. Guignard.

C'est un fait bien connu que la présence de la silice dans presque toutes les plantes. Quelques-unes, comme les Prêles et les Graminées, peuvent en contenir une très forte proportion; mais, à notre connaissance, on n'a pas signalé d'organe qui renferme ce corps avec une abondance aussi grande et une forme aussi caractéristique que la graine des *Ravenala* (*R. madagascariensis*, *R. guianensis*).

La couche profonde du spermodermes présente, à sec, la dureté de la pierre. Après un séjour prolongé dans l'eau, il se produit un ramollissement suffisant pour l'obtention des coupes et l'on peut alors facilement constater que la sclérose affecte uniquement l'assise la plus interne.

Cette assise est formée de cellules volumineuses, prismatiques et à base hexagonale; du côté interne, la base est plane et, vue de face, l'ensemble des cellules apparaît comme un carrelage très régulier; au contraire, du côté externe, la base se prolonge en une sorte de poignée centrale qui s'enfonce dans le parenchyme et autour de laquelle se rangent, en disposition radiée, les cellules recouvrantes. Les membranes sont épaissies et lignifiées sur la face interne et sur les faces radiales; toutefois, ce n'est pas à cette manière d'être qu'est due la dureté signalée plus haut, mais bien au contenu cellulaire très spécial qu'on y observe, et cela, dans toute l'étendue de l'enveloppe séminale. En effet, toute la cavité est remplie par une substance finement granuleuse, colorée en brun foncé, sur laquelle s'ébrèche le rasoir quand on essaie de l'entamer sur des matériaux secs.

L'action des acides sulfurique, azotique et chlorhydrique, même à chaud, ne détruit pas la matière incrustante; les parois disparaissent sous l'action de ces réactifs et il subsiste de petits prismes plus ou moins gonflés qui conservent la forme caractéristique des cellules. Or, il n'y a que la silice qui résiste, de cette manière, aux acides forts. Nous avons mis en œuvre les procédés classiques de recherche de la silice et avec chacun d'eux les résultats ont été positifs. En outre, notre collègue M. Baud a bien voulu faire un

dosage qui a donné le chiffre élevé de 10 pour 100 environ du poids total du spermogone.

Il nous a semblé que ces quelques observations méritaient d'être signalées en raison de ce fait, que la localisation si particulière et l'abondance de la silice dont il vient d'être question n'avaient pas encore été rencontrées dans les graines.

EMBRYOLOGIE. — *Programme d'études sur la question de détermination du sexe.* Note de M. R. ROBINSON, présentée par M. Léon Labbé.

Les travaux de M. Loeb, de M. Delage ont montré que les phénomènes de fécondation pouvaient être modifiés, favorisés ou contrariés dans les milieux artificiels physico-chimiques et c'est ainsi que fut établie, réalisée la théorie de la *parthénogenèse*.

D'autres savants se sont occupés, dans cet ordre d'idées, de pouvoir influencer le sexe du germe, mais une base expérimentale bien fondée ayant toujours manqué, les faits énoncés ne purent sortir du domaine de l'observation pure.

M. L. Schenk, ancien professeur d'embryologie à l'Université de Vienne, publia, en 1898, un travail sur ce problème, et annonça que ses nombreuses et minutieuses recherches, poursuivies depuis longtemps, lui permettaient d'influencer à volonté le sexe du germe, mais sa théorie de ralentissement de la nutrition, inspirée par les idées de M. Bouchard, n'était basée que sur des faits insuffisamment étudiés.

Dans une Note précédente (24 avril 1911) nous avons traité de l'influence réciproque des capsules surrénales et des glandes génitales et nous avons montré, par des faits tant anatomiques que pathologiques, le retentissement mutuel des lésions ou des troubles de fonction de ces organes glandulaires endocrines. Nous avons souligné dans cette même Note le sexe *femelle* du nouveau-né. A ces deux cas de germes femelles nés des mères à l'état d'insuffisance surrénale, nous pouvons ajouter 13 autres cas dûment constatés. Au total chez quinze femmes présentant les signes évidents d'insuffisance des glandes surrénales, nous trouvons comme produit de fécondation quinze filles. Voilà un fait qui élucide les ténèbres de la causalité du sexe, c'est un apport scientifique à la théorie ou à la loi de l'*hérédité croisée*, d'après laquelle le sexe est déterminé par le plus vigoureux des parents mais en sens inverse. M. Schenk attribuait l'infériorité ou la diffi-

rence des deux producteurs au fléchissement du métabolisme chez l'un ou l'autre de ces derniers. Au fond, il n'a pas tort, mais d'où viennent ces troubles d'échanges nutritifs et quels sont les moyens de les régulariser ? Là est la question.

Nous pensons que les glandes endocrines en général et les capsules surrénales en particulier sont les seuls promoteurs de ces troubles de fonctionnement. M. O. Schwarz (de Vienne) a démontré que l'addition de l'adrénaline à un mélange de glucose et de levure augmente de 50 pour 100 la production de l'acide carbonique, car l'adrénaline transforme le glycogène de la levure en sucre qui fermente et produit de l'acide carbonique. Il s'agit là d'un renforcement de l'action de la diastase sous l'influence de l'adrénaline de même que sous l'influence de celle-ci les lipoides augmentent dans le sang.

Puisque la femme qui présente des troubles de nutrition, des vomissements, de la pigmentation, etc., est un être inférieurisé par ses capsules surrénales, et que cette femme donne naissance 15 fois sur 15 (d'après nos observations) à une fille, il n'y a qu'un moyen de produire un sexe différent : c'est l'opothérapie à l'adrénaline.

Nous présentons cette hypothèse avec les plus grandes réserves, en attendant le résultat des recherches que nous poursuivons dans deux laboratoires de l'Université de Paris. Qu'il nous soit, cependant, permis d'attirer par cette Note l'attention d'autres travailleurs sur un point précis de ce problème intéressant et bien obscur à l'heure actuelle.

MÉDECINE. — *L'opothérapie surrénale dans les vomissements de la grossesse.*

Rôle des sécrétions internes dans la détermination du sexe. Note de M. JULES REGNAULT, présentée par M. Léon Labbé.

Dans son intéressante Communication présentée le 24 avril à l'Académie des Sciences, M. le-D^r R. Robinson signalait comme tombé en désuétude le traitement des vomissements de la grossesse par l'extrait des capsules surrénales. Nous n'avions pas perdu de vue ce traitement et nous nous empressons de résumer deux observations personnelles, faites en 1910 et en 1911, qui confirment les beaux résultats obtenus par M. Robinson.

I. Primigeste, 26 ans, enceinte de 3 mois environ. Antécédents : dysménorrhée légère, bronchites à répétition, sommets suspects, plusieurs crises d'appendicite légère. La malade se présente à nous le 27 août 1910, avec amaigrissement, vertiges, tachycardie,

sensation de fatigue, vomissements ayant résisté à plusieurs traitements. Nous prescrivons : 20 cachets de glande surrénale dosés à 20^{es}, un le matin avant de se lever, un le soir avant de se coucher, pendant 5 jours ; recommencer le traitement.

Dès le troisième jour, vomissements et nausées ont disparu, les autres symptômes ne tardent pas à s'atténuer. A partir du douzième jour, la malade n'a plus eu le moindre trouble.

Elle a accouché d'une *filie* en février 1911.

II. Primigeste, 28 ans, enceinte de 2 mois. Antécédents : troubles gastriques à la suite d'une alimentation insuffisante et défectueuse, constipation habituelle. En avril 1911 amaigrissement, puis vomissements, vertiges, pouls petit et très rapide, sensation de froid, asthénie, céphalalgie persistante ; divers traitements (laxatifs, calomel, alcalins, régime lacté) ont à peine amélioré quelques-uns de ces symptômes ; la malade a toujours des vomissements, des vertiges et de l'asthénie, elle ne peut quitter son lit. Nous prescrivons le 20 avril deux comprimés de glandes surrénales, dosés à 20^{es} ; dès le troisième jour la malade se trouve tellement bien qu'elle veut reprendre sa vie normale assez fatigante de cuisinière, il nous faut insister pour qu'elle consente à prendre encore quelques jours de repos. Les troubles n'ont pas reparu depuis lors.

Dans ces deux observations nous trouvons, à côté des vomissements de la grossesse, de petits symptômes d'insuffisance surrénale ; aussi l'opothérapie surrénale a-t-elle été rapidement efficace. Il n'en est pas toujours ainsi dans tous les vomissements de la grossesse, comme le montre l'observation suivante :

III. Primigeste, 22 ans ; antécédents : petits signes d'hypothyroïdie (froid aux extrémités, bouffissure générale, végétations adénoïdes légères) ayant disparu depuis 18 mois à la suite d'un traitement, comprenant de très petites doses de thyroïdine.

En octobre 1910, alors qu'elle est enceinte d'un mois, apparaissent du ptyalisme et des vomissements incoercibles, avec somnolence, sans asthénie, sans troubles cardiaques, sans pigmentation anormale. Échec complet de l'opothérapie surrénale. Échec des opothérapies ovarienne et thyroïdienne faites avec ménagement. Succès relatif de l'opothérapie hépatique à deux reprises différentes. Les vomissements ont persisté jusqu'en mars 1911 : la malade ne se levait qu'une heure ou deux et ne gardait qu'un œuf et une tasse de lait prise le soir avant de s'endormir ; elle n'a conservé d'autres aliments que pendant deux périodes d'une huitaine de jours, pendant lesquelles elle a fait de l'opothérapie hépatique d'une façon assez irrégulière d'ailleurs.

En mars, nous prescrivons du méthylarsinate disodique et les vomissements s'arrêtent ; cinq fois la malade a cessé le traitement, cinq fois les vomissements sont réapparus le lendemain. Les doses de méthylarsinate ont oscillé entre 5^{es} et 2^{es} par jour ; au-dessous de 2^{es} l'efficacité était insuffisante, on voyait réapparaître le ptyalisme d'abord, les vomissements ensuite. Après un mois et demi, l'intolérance s'est manifestée par de la diarrhée ; le traitement a été interrompu et les troubles ne sont pas réapparus depuis 15 jours.

L'opothérapie surrénale paraît efficace contre les vomissements de la grossesse, mais seulement lorsqu'il existe quelques signes d'insuffisance des glandes surrénales.

Il est curieux de constater les bons effets du méthylarsinate disodique dans un cas où diverses opothérapies avaient échoué; il ne faut cependant pas oublier qu'il s'agissait d'une malade atteinte d'hypothyroïdie et que les arsénicaux ont une action élective, mais différente, sur la glande thyroïde et l'ovaire dont les sécrétions sont opposées.

Enfin, comme dans les cas cités par M. Robinson, notre malade atteinte d'insuffisance surrénale, a donné naissance à une *fille*.

Ce fait paraît confirmer notre théorie sur le rôle des sécrétions internes dans la détermination du sexe, théorie à propos de laquelle nous avons récemment ouvert une enquête près des accoucheurs, des vétérinaires et des éleveurs. Ces notions nous paraissent de la plus haute importance; elles laissent, en effet, entrevoir la possibilité de favoriser au choix la procréation d'un garçon ou d'une fille par des traitements opothérapiques, quand le rôle de chacune des sécrétions internes sera bien déterminé.

PSYCHOLOGIE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur la détermination de la période d'établissement dans les acquisitions mnémoniques.* Note de M. HENRI PIÉRON, présentée par M. Dastre.

Lorsqu'une excitation doit laisser dans un organisme une trace mnémonique, la fixation de cette trace évolue-t-elle parallèlement à l'action de l'excitation pour cesser avec elle, ou exige-t-elle une période d'établissement susceptible de se prolonger au delà de la période d'excitation, et, dans ce cas, quel est l'ordre de grandeur de cet établissement de la trace ?

Telles sont les questions auxquelles j'ai tenté d'apporter expérimentalement une réponse.

Depuis les recherches de Jost et de Müller et Pilzecker chez l'homme, de Katz et Revész chez la poule, d'Yerkes chez la souris japonaise, on sait que, pour obtenir l'acquisition d'un souvenir ou d'une habitude, le résultat est plus rapidement atteint lorsque les répétitions successives sont suffisamment espacées que lorsqu'elles se suivent à bref intervalle.

Deux interprétations sont possibles : ou il n'y a là que la conséquence d'une moindre *fatigue* due à l'éloignement des phénomènes d'acquisition, qui ne subissent de ce chef qu'une moindre diminution d'intensité au cours

de leur répétition; ou il s'agit d'un phénomène de *maturation* organique consécutif à l'influence sensorielle au cours du processus d'acquisition, en sorte que la trace mnémonique continue à s'organiser, à se fixer, après la cessation de l'excitation, pendant une période véritable d'établissement.

L'hypothèse de la fatigue paraît plausible en ce qui concerne les efforts d'acquisition chez l'homme; j'ai pensé qu'elle ne le serait guère si l'on retrouvait le phénomène dans cette acquisition particulière qui consiste, chez la Limnée, dans la suppression des réactions aux obscurations répétées, excitations négatives, et assurant en réalité un instant de repos pour les organes sensoriels excités par une lumière intense.

Aussi ai-je recherché dans ce cas l'influence que pouvait avoir la grandeur des intervalles séparant les excitations sur la rapidité de cette acquisition.

Pratiquement, la disparition de la réaction étant immédiate lorsque les obscurations sont très rapprochées, il fallait trouver un effet des excitations comparable dans tous les cas; or, la période d'état, précédant l'évanouissement, étant fonction de l'intensité de la trace mnémonique, j'ai recherché le nombre d'obscurations nécessaires pour que l'animal ne réagisse pas à une obscuration nouvelle, portée un temps déterminé après la dernière de la série, alors qu'elle a depuis longtemps déjà cessé de réagir, pour les excitations très rapprochées, ou qu'elle réagit encore très nettement, ce qui arrive avec les excitations très éloignées (¹).

Voici les résultats concernant le nombre d'excitations nécessaires pour empêcher une réaction au bout de 5 secondes (I), de 10 secondes (II) et de 20 secondes (III), les chiffres indiqués constituant des moyennes :

Intervalle.	Nombre d'excitations.		
	I.	II.	III.
2 secondes.....	16	22	»
4 .. »	»	11,3	»
5 .. »	5	7,3	9,5
10 .. »	4,3	7	9
20 .. »	4,5	7,6	8
40 .. »	»	8,6	10

Ces résultats mettent en évidence l'existence d'un intervalle optimum pour les excitations d'obscuration chez la Limnée; en admettant alors l'hypothèse la plus pro-

(¹) Il y a là un fait décisif contre l'hypothèse d'une disparition des réactions de la Limnée par suite de fatigue: en effet, il ne s'agit pas de fatigue motrice, car toute autre excitation provoque la réaction quand les obscurations n'agissent plus; et pour ce qui serait de la fatigue sensorielle, ou sensorimotrice, elle serait d'autant plus intense et plus durable que les intervalles seraient plus rapprochés.

bable, d'une maturation organique, cet intervalle optimum doit correspondre à la durée de la période d'établissement, au delà de laquelle commence une période d'état plus ou moins longue, avec très lent déclin. La période d'établissement aurait donc une durée de 10 à 20 secondes chez *Limnæa stagnalis*.

Avec des Littorines (*Littorina obtusata*), chez qui la persistance des effets paraît plus durable, la longueur de cette période, établie de la même façon, serait d'environ 1 minute.

J'ai fait, d'autre part, une série de recherches systématiques chez l'homme, pour établir l'intervalle optimum dans les acquisitions mnémoniques, et déterminer indirectement ainsi la durée de la période d'établissement.

Voici les résultats de deux catégories d'expériences effectuées, la première, sur un sujet, avec des séries de 20 chiffres à acquérir; la deuxième, chez un autre sujet, avec des séries de 18 syllabes :

Intervalle.	Nombre de répétitions.	
	I.	II.
30 secondes.....	11	14
1 minute.....	10,5	8
2 minutes.....	7,5	7
5 ».....	6	5
10 ».....	5	4
20 ».....	4,5	4,5
30 ».....	5,5	»
1 heure.....	5	»
8 heures.....	6	»
24 ».....	4,5	4
48 ».....	5	7

La durée de la période d'établissement paraît certainement supérieure à 10 minutes et inférieure à 48 heures, la période d'état pouvant se prolonger plusieurs jours, avec de grandes variations individuelles.

Je suis assez disposé à penser que cette durée, dans les cas précédents, devait être voisine de 24 heures. En effet, pour que les résultats soient comparables, il faut que les expériences d'acquisition soient faites dans les mêmes conditions; or, cela devient impossible quand on prend des intervalles moyens, d'une demi-heure à quelques heures, ce qui exige des acquisitions espacées tombant à des moments où l'état physiologique est très différent. Au contraire, avec des intervalles de 24 heures, on peut retomber sur des conditions identiques. Or, dans la série I, le chiffre de 4,5 est la moyenne de deux expériences, l'une où chaque acquisition fut faite à la même heure que les séries brèves (10^h du soir), l'autre à un moment tout différent (10^h du matin). Or, les nombres de répétitions nécessaires furent respectivement de 3 et de 6. Pour une acquisition effectuée dans les mêmes conditions, le véritable optimum de la série I fut donné par l'intervalle de 24 heures; et, dans la série II, cet intervalle donna aussi, mais en partageant ce privilège avec l'intervalle de 10 minutes, le chiffre le plus faible de répétitions nécessaires.

Seulement, dans cette période d'établissement, le progrès de la fixation, d'abord rapide, doit devenir bientôt d'une extrême lenteur, tendant asymptotiquement vers l'horizontale qui caractérise la période d'état, en sorte qu'il est très difficile, en dehors de la zone d'ascension rapide, de délimiter exactement ces deux périodes.

Nous croyons pouvoir conclure qu'il existe bien une période de fixation des traces mnémoniques se poursuivant après la fin de l'excitation sensorielle, période de durée très variable suivant les espèces animales.

En outre, il semble qu'il y ait un rapport entre la rapidité d'évanouissement et la durée de la période d'établissement, l'oubli étant plus lent quand la fixation elle-même a été plus lente.

Il faut en effet 40 secondes, chez la Limnée, pour que l'économie de réacquisition soit réduite à 75 pour 100, et 5 minutes chez la Littorine; or, la durée de la période d'établissement est d'environ 10 secondes chez la première et 1 minute chez la deuxième.

BACTÉRIOLOGIE. — *Sur une épizootie de nature bactérienne sévissant sur les sauterelles au Mexique.* Note de M. F. d'HERELLE, présentée par M. E. Roux.

Au commencement de l'année 1910, me trouvant au Yucatan (Mexique), j'ai observé une épizootie sévissant sur les sauterelles (*schistocerca pallens*). Chez toutes les sauterelles mortes qui me furent remises, je notai la présence dans le contenu du tube intestinal de nombreux coccobacilles que je pus isoler. Je n'ai jamais trouvé ce microbe chez les sauterelles capturées dans des vols où ne sévissait pas l'épizootie, et toujours, au contraire, chez les sauterelles mortes ou malades, soit naturellement, soit par infection expérimentale : souvent même alors, on le trouve en culture presque pure dans l'intestin. Les expériences suivantes démontrent le rôle pathogène du coccobacille.

Le 12 mai, 24 sauterelles sont inoculées avec une goutte de culture de 24 heures en bouillon, l'aiguille étant enfoncée entre les deuxième et troisième anneaux antérieurs : toutes meurent entre 1 et 23 heures après l'injection.

24 témoins sont injectées de la même manière avec une goutte d'eau du robinet; après 4 jours, aucune n'est morte.

Le même jour, une goutte de la même culture est déposée avec une pipette sur l'orifice buccal de 24 sauterelles; toutes meurent entre 10 et 32 heures.

24 témoins sont encore toutes vivantes 10 jours plus tard.

Le tube digestif de toutes les sauterelles mortes contient un liquide noirâtre où pul-

lule le microbe spécifique qu'on trouve également dans les tissus. Un ensemencement en bouillon du contenu intestinal donne dans tous les cas une culture presque pure du bacille.

Le 15 mai, je place 12 sauterelles saines chacune sous une cloche séparée avec le cadavre d'une sauterelle morte après ingestion d'une goutte de culture. De ces 12 sauterelles 2 seulement ont dévoré le cadavre de leur congénère : l'une est morte 9 heures après le repas infectant, l'autre environ 12 heures après. Les 10 sauterelles qui n'avaient pas touché au cadavre vivaient encore 10 jours plus tard. Dans une autre expérience 5 sauterelles sur 12 ont dévoré le cadavre et sont mortes entre 7 et 14 heures après.

Ces expériences, répétées d'ailleurs à plusieurs reprises, démontrent que la cause de l'épizootie est bien le coccobacille étudié : coccobacille très mobile, portant des cils sur toute sa périphérie ; dans une même culture on observe des formes légèrement ovoïdes de $0^{\mu},5$, à côté de formes bacillaires de 1^{μ} sur $0^{\mu},5$. Ne prend pas le gram. Se colore facilement par les couleurs d'aniline. Dans les cultures jeunes et dans l'intestin des sauterelles, le microbe se colore plus fortement aux deux extrémités. Aérobie facultatif. Donne des cultures entre 16° et 43° ; se développe très rapidement en bouillon ordinaire à 37° : le trouble apparaît dès la quatrième heure, le milieu se trouble de plus en plus, au bout de 36-48 heures un léger voile se forme à la surface en même temps qu'un dépôt au fond du tube, sans clarification du milieu.

En gélatine, en 18 heures mince ligne blanche d'aspect grenu, un peu moins développée en profondeur ; s'étale en clou à la surface ; au bout de 8 jours la liquéfaction commence à la surface et se propage le long de la piqure en doigt de gant. En strie, mince ligne blanchâtre à reflets bleuâtres : le trait augmente de largeur jusqu'au huitième jour où il atteint 2^{mm} , la gélatine se liquéfie ensuite. Sur plaque en 18 heures petites colonies de 1^{mm} de diamètre, transparentes, à contours irréguliers ; vers le quatrième jour deviennent opaques, jaunâtres. Sur gélose à 37° colonies rondes, blanchâtres, gluantes, translucides, de $1^{\text{mm}}-2^{\text{mm}}$ de diamètre, à surface ridée. En profondeur petites colonies lenticulaires opaques. En strie sur tube incliné la surface est rapidement envahie et il se forme un mince enduit blanchâtre. L'odeur des cultures rappelle celle du bouillon Liebig.

Le bacille perd rapidement sa virulence par cultures successives ; la première culture tue *per os* en 8-24 heures, la seconde en 12-36 heures, la troisième en 36-96 heures, et il arrive alors que des sauterelles se rétablissent ; la quatrième laisse survivre la moitié des insectes ; le dixième réensemencement ne tue plus *per os*. On peut rendre sa virulence à une culture affaiblie

en en injectant quelques gouttes dans la cavité abdominale d'une sauterelle : après 3 passages on arrive à tuer : par injection en 5-6 heures, *per os* en 8-12 heures.

Je n'ai pas pu tuer par ingestion de cultures très virulentes des sauterelles quis'étaient rétablies après ingestion de cultures peu virulentes : vu le fait que toutes les sauterelles qui ont absorbé une goutte de culture virulente meurent, il faut en conclure que l'immunité est acquise par une attaque bénigne.

J'ai eu l'occasion d'observer des vols desauterelles où sévissait l'épizootie : sur 25 sauterelles capturées et choisies parmi les plus vives, 6 meurent de l'infection dans les 3 jours, les autres survivent; sur les 19 restantes, disséquées après 8 jours d'observation, 5 montrent le coccobacille spécifique dans le contenu intestinal et ne paraissent pas en souffrir : j'ai vérifié que ce coccobacille était bien le microbe spécifique et qu'il était virulent. On peut donc estimer à 20 ou 25 pour 100 le nombre des sauterelles qui acquièrent l'immunité.

Comme il est impossible de garder des sauterelles en captivité plus de 15 jours, je n'ai pu déterminer la durée de cette immunité acquise.

D'après les informations qui m'ont été données par des planteurs du Yucatan, au mois de mars 1911, le nombre des sauterelles avait tellement diminué qu'on estimait que cette année les dégâts seraient de peu d'importance : l'épizootie continuait d'ailleurs à sévir sur les vols restants.

Le coccobacille spécifique n'est pas pathogène pour la poule, le cobaye et le lapin.

Il serait peut-être intéressant d'essayer de provoquer des épizooties dans les pays qui souffrent des déprédations des sauterelles en utilisant le bacille de l'épizootie du Yucatan.

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Variation expérimentale du pouvoir chromogène d'une Bactérie* (*Bacillus chlororaphis*). Note de MM. L. MERCIER et PH. LASSEUR, présentée par M. A. Dastre.

I. EXPOSÉ DES FAITS. — *Expérience α.* — *Bacillus chlororaphis* (Guignard et Sauvageau) est caractérisé par la production de cristaux verts (chlororaphine); il produit cette substance d'une façon constante, en milieu synthétique ⁽¹⁾, à la température de 25°-30°. Or si, suivant l'usage courant, on ensemence un petit nombre de ballons,

(¹) PH. LASSEUR, *Le Bacillus chlororaphis; influence du fer sur la production de la chlororaphine* (*Comptes rendus Soc. Biol. Paris*, t. LXX, 1911, p. 154).

20 par exemple, et qu'on place 10 de ces ballons à 25° et 10 à 37°, on constate que les ballons du premier groupe donnent tous de la chlororaphine, tandis que cette substance fait défaut dans les cultures du second lot ⁽¹⁾.

Cependant, si l'on enseme, en partant chaque fois d'une culture provenant d'une seule colonie, des séries de 100 ballons et plus qui sont placés à 37°, on observe que chacune de ces différentes séries présente un certain nombre de cultures chromogènes. A titre de documentation, nous indiquons quelques-uns des résultats obtenus :

Série *a* : 150 ballonsensemencés, un seul donne de la chlororaphine.

Série *b* : 100 ballonsensemencés, 7 donnent de la chlororaphine.

Le pouvoir chromogène de la semence a été contrôlé à chaque expérience sur 25 ballons placés à 25°. Tous sans exception ont donné des cristaux.

Expérience β. — Ces expériences montrent que, pour obtenir une culture de *B. chlororaphis* chromogène à 37°, il faut enseme, un nombre considérable de ballons. Or, les résultats sont très différents, si l'on fait passer le bacille par l'organisme souris.

Des souris sont inoculées avec des doses de 1^{cm}³, 5; elles sont sacrifiées lorsque les premiers symptômes de l'agonie apparaissent (de 12 à 24 heures en général après l'inoculation). Le sang du cœur, prélevé aseptiquement, sert à l'ensemencement d'un certain nombre de ballons qui sont placés à 37°. Dans une première expérience, sur 14 ballonsensemencés, 3 restent stériles, 11 cultivent et, parmi ceux-ci, 9 donnent de la chlororaphine (sur 100 ballonsensemencés avec la culture ayant servi à faire l'inoculation et placés à 37°, un seul a donné des cristaux). Une seconde expérience a donné les résultats suivants : sur 30 ballonsensemencés, 5 restent stériles, 25 cultivent, parmi lesquels 22 donnent de la chlororaphine (l'expérience comparative a donné 7 ballons à cristaux sur 100, voir série *b* de l'expérience *α*).

D'après les résultats fournis par ces expériences, on voit que le passage de *B. chlororaphis* par la souris augmente de beaucoup la proportion du nombre des cultures donnant des cristaux à 37°.

De plus, les cultures obtenues par enseme avec le sang de souris conservent la propriété de donner de la chlororaphine à 37°, ainsi que nous avons pu nous en assurer par une série de 15 repiquages en milieux appropriés.

II. HYPOTHÈSES QUE SUGGÈRENT CES DEUX SÉRIES D'EXPÉRIENCES. — Faisant abstraction des indications fournies par l'expérience *α*, on pourrait être tenté d'admettre que le passage d'une culture par l'organisme souris a déterminé l'apparition brusque d'une race chromogène à 37°, c'est-à-dire d'une mutation au sens de de Vries. Ce serait un nouvel exemple d'une variation brusque devenue permanente à ajouter à ceux mis en évidence au cours

(1) Contrairement au type de *B. chlororaphis* que Jirou a observé, nos cultures se développent à 37°; la température maxima étant aux environs de 40°.

de ces dernières années par Barber, Massini, Burk, Jager, Kowalenko, etc.

Mais nous savons, d'après les résultats fournis par l'expérience α , qu'une culture provenant d'une seule colonie renferme des éléments capables de donner de la chlororaphine à 37°; de ce fait, une autre hypothèse s'impose à l'esprit, et cela d'autant plus qu'elle s'appuie sur une observation faite par Hansen (1905) ⁽¹⁾.

Ce savant, étudiant différents types de levures dont *S. validus* (= *S. Pastorianus* III), espèce bien connue comme levure haute typique, a constaté dans les cultures la présence de quelques éléments du type de fermentation basse dans la proportion de 3 pour 100 environ. Il en conclut que les levures hautes et basses ne sont pas des espèces indépendantes, mais peuvent se développer inégalement dans des cultures qu'on pourrait supposer homogènes d'après le résultat global de la fermentation produite, et que l'une des deux formes peut supplanter l'autre, suivant les conditions de culture.

De même, nous pouvons admettre qu'en inoculant une certaine dose d'une culture de *B. chlororaphis* l'organisme souris agit sur une population hétérogène, faisant disparaître d'une part certains éléments, sélectionnant d'autre part des cellules bactériennes *préadaptées* aux nouvelles conditions d'existence et qui, entre autres propriétés, ont celle de donner de la chlororaphine à 37°. C'est là un phénomène de filtrage au sens de de Vries, de Davenport, de Morgan, de Cuénot ⁽²⁾.

Étant donnés les faits dont nous disposons jusqu'à présent et la difficulté d'expérimenter en partant d'une seule cellule bactérienne, il est difficile de se prononcer sur la valeur de l'une ou de l'autre de ces deux hypothèses.

Il est évident que l'existence de quelques cultures chromogènes à 37°, sans avoir passé par l'organisme souris, donne quelque créance à l'hypothèse d'un filtrage; mais doit-on rejeter toute idée d'une mutation? C'est là une question à laquelle il ne sera possible de répondre qu'après de nouvelles expériences.

Conclusions. — Quoi qu'il en soit des hypothèses, nous croyons pouvoir dire, quant à présent, qu'une colonie de *B. chlororaphis*, isolée sur gélose,

⁽¹⁾ HANSEN, *Oberhefe und Unterhefe : Studien über Variation und Erbllichkeit* (Centralbl. für Bakt., II. Abt., t. XV, 1905).

⁽²⁾ CUÉNOT, *Le peuplement des places vides dans la nature et l'origine des adaptations* (Rev. gén. des Sciences, t. XX, 1909, p. 8); *La genèse des espèces animales*. Paris, Alcan, 1911.

renferme au moins deux types d'éléments : les uns donnant de la chlorophylline à 25°-30° et ne présentant pas cette propriété à 37°; les autres, peu nombreux, produisant des cristaux à 37°. De plus, le passage d'une culture, obtenue en partant de cette colonie, par l'organisme souris, augmente dans de très fortes proportions le nombre des éléments chromogènes à 37°.

ZOOLOGIE. — *Sur quelques Annélides incubateurs provenant de la seconde expédition antarctique française.* Note de M. CH. GRAVIER, présentée par M. Edmond Perrier.

Sur une pierre couverte de Spirorbes et de Bryozoaires variés, rapportée de l'île Petermann par M. le Dr J. Liouville, j'ai trouvé deux formes intéressantes de Polychètes incubateurs.

La première est relative au *Parantolytus fasciatus* Ehlers, dont l'expédition suédoise (Nordenskjöld, 1895, 1897) recueillit un exemplaire unique et incomplet dans le détroit de Magellan (Rio Seco). Entre les encroûtements de Bryozoaires et les groupes de Spirorbes agrégés, en des points bien abrités, j'ai découvert quatre femelles de *Parantolytus fasciatus* longues de 5^{mm} à 6^{mm}. Chacune d'elles est complètement enveloppée dans un ample voile qu'elle sécrète et qui adhère à la face dorsale. La poche ainsi constituée contient les larves qui subissent à son intérieur les premières phases de leur développement et qui sont tantôt isolées, tantôt groupées sous la face ventrale de la femelle ou sur ses côtés; aucunement fixées au tégument de la mère, elles peuvent vraisemblablement se mouvoir à l'intérieur de la cavité incubatrice, qu'elles sont loin de remplir en tout cas. Le stade de développement, variable d'une poche à l'autre, est sensiblement le même pour toutes les larves abritées par une même femelle. Les plus évoluées de ces larves montrent quatre segments bien nets avec les ébauches des appendices du prostomium et de ceux des deux premiers segments; les soies ne sont pas saillantes; les yeux ne sont pas perceptibles, peut-être à cause de l'action dissolvante du liquide conservateur sur le pigment oculaire. Les cirres anaux sont déjà relativement fort longs, ce qui correspond sans doute à l'individualisation très précoce du pygidium, en avant duquel se forment les nouveaux segments.

Les femelles en question ont des yeux de dimensions médiocres, des parapodes dépourvus de soies natatoires; il n'y a chez elles aucune trace d'épigamie, pas plus que chez les mâles qui ont, du reste, le même habitat.

Leur mode d'incubation est à rapprocher de celui de divers autres Syllidiens. La femelle (*Sacconereis*) de beaucoup d'*Autolytus*, bourgeonnée par la souche asexuée dont elle diffère si fortement, porte ses œufs dans un sac ventral qui s'étend sur un certain nombre de segments de la région moyenne du corps. Le développement de ces œufs donne lieu à un parent asexué ; il y a ici, comme l'on disait autrefois, une génération alternante. Le cycle se complique, en outre, d'une différenciation épigamique intense et d'un dimorphisme sexuel très accentué. La gestation du *Parantolytus fasciatus* rappelle aussi le cas de certains Syllidiens qui couvent leur progéniture sans avoir de poche incubatrice. Les embryons se fixent chez eux, soit sur le ventre (*Exogone*, *Sphaerosyllis*), soit sur les cirres dorsaux (*Grubea*, *Syllides*) de la femelle ; solidement attachés à la mère, ils ne s'en affranchissent que lorsqu'ils peuvent se suffire à eux-mêmes, avec leurs yeux distincts, leurs antennes et leurs quatre segments armés de parapodes.

Un Phyllodocien, recueilli dans les mêmes conditions que le *Parantolytus fasciatus*, offre également un cas très curieux d'incubation.

Il s'agit d'une espèce nouvelle d'*Etéone* de 5^{mm} de longueur, enroulée autour de sa ponte. Les œufs, relativement volumineux, forment un bloc compact enserré étroitement entre les parties latérales et ventrale de l'Annélide ; ils sont enveloppés par une membrane d'un brun rouge foncé sécrétée par l'animal. Les parapodes ne possèdent que des soies normales. On n'a jamais signalé chez les Phyllodociens, à ma connaissance du moins, une telle forme incubatrice qui rappelle aussi, dans une certaine mesure, celle que l'on observe chez les *Tutolytés*.

L'absence de toute trace d'épigamie et, en particulier, celle de soies capillaires locomotrices chez les deux Polychètes incubateurs de l'Antarctique, semble devoir se relier à la vie apparemment très sédentaire des femelles à l'état de gestation. Mais C. Viguier, qui a si bien étudié les Annélides incubateurs de la baie d'Alger, a constaté que chez l'*Exogone gemmifera* Pungenstecher, on voit des mâles et des femelles parvenus à l'état de maturité qui sont, les uns munis, les autres dépourvus d'un appareil natatoire, dont la longueur peut varier considérablement d'un individu à l'autre.

D'autre part, A. Malaquin a fait remarquer avec raison que le grand nombre de formes d'*Autolytés* à maturité sexuelle, recueillis soit à la côte, à marée basse, soit dans les dragages, indique clairement qu'avec leur appareil locomoteur disposé pour la natation, ces Annélides sont loin de mener une existence purement pélagique.

Chez un flabelligérien (*Flabelligera mundata* Gravier) rapporté en premier

lieu par le *Français*, retrouvé en abondance par le *Pourquoi-Pas?*, la région antérieure du corps est enfermée dans une sorte de cage ouverte suivant une étroite fente médiane ventrale et formée par de longues soies arquées dans leur partie médiane. Entre les palpes et les branchies contenus dans cette cage, j'ai trouvé, chez plusieurs spécimens, des œufs de couleur jaunâtre, sphériques, adhérents les uns aux autres.

L'incubation est fréquente chez les animaux des divers embranchements vivant dans les régions froides, tant arctiques qu'antarctiques. Les faits mentionnés dans la présente Note montrent une fois de plus la diversité des moyens réalisés dans la nature pour la protection des jeunes.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Du rôle de la viscosité dans les variations de l'action de l'invertine suivant les concentrations en saccharose.* Note de MM. P. ACHALME et M. BRESSON, présentée par M. Edmond Perrier.

L'influence de la concentration de la solution sucrée sur la vitesse d'action de l'invertine a été interprétée de la manière la plus diverse par les auteurs qui se sont occupés des lois générales d'action des diastases.

O' Sullivan et Thompson avaient conclu de leurs expériences que l'action de la diastase est, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelle à la quantité de sucre présente dans la liqueur et qu'elle croît ou décroît avec elle. C'était l'assimilation complète avec l'action des acides, c'est-à-dire l'accord avec la loi de Wilhelmy et par cela même avec la loi des masses de Gudberg et Waage.

Duclaux donna l'appui de sa grande autorité à une opinion diamétralement opposée. D'après lui « une quantité déterminée de sucrase produit un effet, toujours le même, sans se préoccuper comme les acides de la quantité de sucre présente autour d'elle et agit comme une force constante qui, pendant un temps donné, ne peut produire qu'un travail déterminé » (DUCLAUX, *Traité de Microbiologie*, t. II, p. 137).

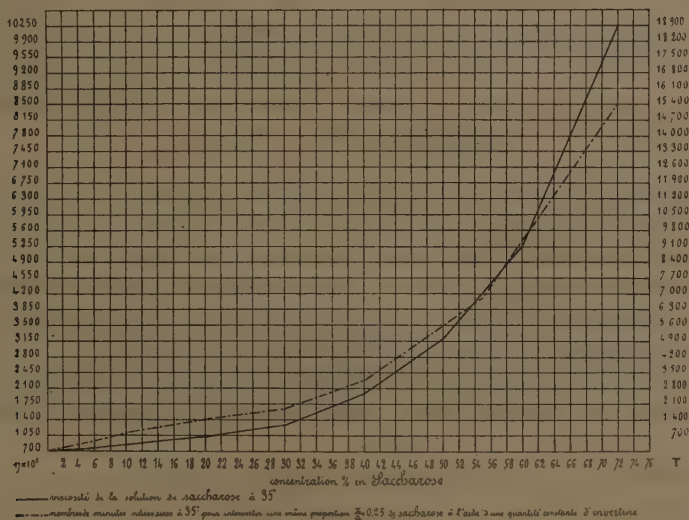
D'après les recherches, de Barth, Victor Henri et d'autres, l'action diastatique varie suivant les concentrations en sucre. Pour les faibles concentrations, la vitesse est sensiblement proportionnelle à la quantité de sucre; puis à partir d'une concentration égale à $\frac{N}{20}$, c'est-à-dire 1,71 pour 100, la rapidité de l'intervention semble indifférente à la concentration du sucre et la quantité totale de sucre interverti formée est constante pour une quan-

tité de diastase déterminée; enfin pour les fortes concentrations, c'est-à-dire à partir de 35 pour 100 environ, la vitesse d'intervention diminue au fur et à mesure que la concentration en sucre augmente.

Nous avons vérifié à plusieurs reprises le fait expérimental lui-même et en avons cherché l'explication dans les variations de la viscosité de la solution de saccharose suivant la concentration.

Si, en effet, au lieu de calculer la quantité absolue de sucre interverti dans un temps déterminé, nous recherchons le temps nécessaire pour intervertir une proportion déterminée de sucre, soit 25 pour 100 par exemple de la quantité primitive, nous obtenons une courbe qui, presque parallèle au début à l'axe des x , se redresse ensuite peu à peu de manière à tendre progressivement vers la perpendiculaire pour les très fortes concentrations.

D'autre part, si l'on construit la courbe de la viscosité d'une solution de saccharose, on voit que la viscosité croît lentement pour les très faibles concentrations, que cet accroissement devient pendant la partie moyenne de la courbe sensiblement proportionnel à la concentration et qu'enfin, pour les fortes concentrations, la viscosité croît beaucoup plus vite que la concentration.



Si l'on rapproche ces deux courbes comme dans la figure, on obtient un parallélisme tout à fait satisfaisant. Il faut en effet tenir compte de ce que pour

les concentrations fortes et les longues durées d'expérience, l'hydrolyse spontanée du saccharose est loin d'être négligeable, ainsi que nous l'avons expérimentalement constaté, et que l'action de cette hydrolyse, jointe à celle d'autres facteurs sur lesquels nous aurons à revenir, peut expliquer la légère infériorité du nombre de minutes trouvé sur celui que commanderait un complet parallélisme des courbes.

L'interprétation de ce phénomène est du reste facile et se trouve d'accord avec les expériences de tous les auteurs précités. Si en effet l'on considère la quantité absolue de sucre interverti dans un temps déterminé, on voit que le ralentissement dû à l'augmentation de viscosité agit en sens inverse de l'accélération liée à l'augmentation de concentration conformément à notre Communication précédente⁽¹⁾. Pour les faibles concentrations, le ralentissement étant minime laisse apparaître nettement l'influence des masses; pour les moyennes concentrations, les deux actions se neutralisent complètement, et la quantité de sucre interverti reste stationnaire; enfin pour les fortes concentrations, le ralentissement dû à la viscosité croît plus vite que l'accélération due à la concentration et domine la marche du phénomène.

Ces expériences permettent donc de ramener à une loi simple et générale l'influence de la concentration sur l'action diastasique, à condition de tenir compte des variations de viscosité du milieu.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la graisse des cidres*. Note⁽²⁾ de M. E. KAYSER, présentée par M. A. Müntz.

Cette maladie n'a guère fait l'objet d'études. Houlbert en attribue la cause à une nostocaccée qu'il appelle *oleonostoc moniliforme*, dont les filaments s'entourent d'une masse gélatineuse rendant le liquide filant. Meissner fait intervenir le *dematium pullulans*, des levures spéciales ou un microbe affectant la forme de chapelets. L'examen microscopique des cidres gras montre, en effet, souvent cette dernière forme.

J'ai isolé, par les méthodes habituelles, des cidres gras de la Manche, de la Mayenne et d'Ille-et-Vilaine, cidres jeunes et vieux, quatre ferments dont voici les principales propriétés.

Morphologie. — Leurs dimensions sont pour le ferment :

a ($3 - 16 \times 1,5$ à 2^{μ}); b ($1,5 - 4,5 \times 0,75$ à 1^{μ}); c ($1,5 \times 0,75$);

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 15 mai 1911, p. 1328.

⁽²⁾ Présentée dans la séance du 15 mai 1911.

d ($1,5 - 4 \times 1$ à $1^{\mu}, 5$). Leur forme, plutôt bacillaire, montre des chaînes généralement, sinueuses pour c , plus ou moins arquées pour b et d , rectilignes pour a ; les segments présentent une grande inégalité; on a des streptobacilles, des streptocoques, des diplobacilles et diplocoques. Ils sont enchevêtrés et rendent les liquides filants.

Ce sont des microbes plutôt anaérobies dont les colonies blanchâtres sont rondes, lenticulaires ou triédriques, se colorant facilement au rouge de Ziehl et au violet de gentiane.

Leur température optima est aux environs de 30° ; la présence de glaire leur donne une résistance qui pour le ferment a a été de $5'$ à 60° .

Physiologie. — Leur culture est facile en bouillon de haricots, eau de levure ou de touraillons sucrées, bouillon peptoné, sucré; le ferment a ne transforme pas le lait en apparence, mais y produit une odeur très agréable d'essence de pommes, b le coagule partiellement, c le rend filant avec coagulation, d le rend filant sans coaguler.

Leur principal aliment est le sucre et l'on pourrait déjà différencier nos 4 ferments par la prédilection qu'ils montrent vis-à-vis du saccharose, lévulose, glucose; le rang occupé pour chaque sucre varie avec le ferment; ainsi c préfère la glucose, facile à décomposer; b isolé du même cidre préfère la lévulose; cette constatation est intéressante, le cidre peut être ainsi exposé, à tout moment, à prendre la graisse par c à l'état jeune, par b , à l'état vieux. La lactose paraît être un des sucres les plus difficiles; les milieux additionnés d'arabinose deviennent filants par a et b , de dextrine pour a et d , de dulcité, mannite par le ferment d .

Une concentration de 15 à 20 pour 100 de saccharose n'empêche pas le filage.

Tous les ferments supportent 4 à 5 pour 100 d'alcool sans que le filage cesse; c est sensible à 3 pour 100.

L'acide tartrique à la dose de 2 pour 1000, les acides malique, citrique, lactique, succinique, acétique sont supportés à 3 pour 1000, le bimalate de chaux ou de potasse à la dose de 8 pour 1000; les phosphate, sulfate, nitrate de chaux, le phosphate de potasse exercent une action très favorable.

L'aliment azoté préféré est la peptone; on peut la remplacer partiellement par de la leucine pour b et d ; même l'asparagine et le sulfate d'ammonique suffisent à d .

L'addition de levure morte, d'humus, de tannin (même jusqu'à 1 pour 1000) procure des cultures très florissantes et filantes, surtout pour les ferments a et c . M. Manceau et moi nous avons déjà signalé combien le tannin gêne peu le développement des ferments gras du vin (¹).

L'expérience suivante, faite en bouillon peptoné, sucré et additionné ou non de 0,5 pour 1000 de tannin, montre à la fois l'influence du ferment et celle de la nature du sucre.

(¹) *Comptes rendus*, t. 149.

Sucre disparu pour 100.

Milieu.	Saccharosé.		Glucosé.		Lévulosé.	
	Avec tannin.	Sans tannin.	Avec tannin.	Sans tannin.	Avec tannin.	Sans tannin.
Ferment <i>a</i>	42,55	34,12	27,54	7,11	57,12	41,93
Ferment <i>b</i>	28,95	22,86	28,17	24,57	69,49	61,63
Ferment <i>c</i>	9,99	23,93	16,89	12,07	18,15	10,94

Les produits obtenus sont : alcool, CO^2 , acide lactique, acide acétique, mannite (avec lévulose).

Lorsqu'on ensemence ces ferments dans les cidres stérilisés à froid, on voit que tous les cidres ne prennent pas la graisse.

La composition complexe de ces milieux, l'absence ou la présence de microorganismes favorisants, le degré alcoolique, la *richesse saccharine*, l'acidité, la présence de levure, la température de conservation, etc. sont autant de facteurs qui influent.

Les cidres qui ont complètement fermenté, qui ne contiennent plus de sucre, ne deviennent pas gras. L'ensemencement de levures sélectionnées bien actives, une température suffisante au moment de la fermentation, l'emploi d'eau propre, de vaisselle bien nettoyée, en un mot des soins hygiéniques judicieux et énergiques peuvent être indiqués pour prévenir cette désagréable affection qui sévit à l'état endémique dans certaines cidreries.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur des substances qui accompagnent l'oxyhémoglobine dans sa cristallisation.* Note de M. PIERRE THOMAS, présentée par M. E. Roux.

En abandonnant pendant quelques jours des échantillons d'oxyhémoglobine cristallisée sous une couche mince de divers dissolvants neutres : éther, éther de pétrole, chloroforme, etc., j'ai vu que ces dissolvants laissaient ensuite par évaporation un léger résidu ⁽¹⁾. L'expérience, répétée plusieurs fois avec des quantités variables de produits, a toujours donné un résultat identique.

Pour déterminer la nature de ces produits, j'ai opéré de la manière suivante :

(1) Il s'agissait, bien entendu, de dissolvants soigneusement redistillés et ne laissant aucun résidu par évaporation.

L'oxyhémoglobine a été préparée en partant de sang de cheval, préalablement débriné. Les globules, séparés par centrifugation, ont été lavés à quatre reprises avec de l'eau salée à 9° par litre; la bouillie obtenue a été traitée par trois volumes d'eau chauffée à 45°, ce qui produit une hémolyse complète, et la solution débarrassée des stromas par centrifugation prolongée. Le liquide limpide, refroidi à 0°, a été additionné de $\frac{1}{4}$ de son volume d'alcool à 96° également refroidi et le mélange abandonné à 0° pendant 24 heures. Les cristaux formés en abondance sont rapidement essorés à la trompe, puis séchés aussitôt dans le vide, sur l'acide sulfurique, à la température ordinaire.

Le produit bien sec, pulvérisé au mortier, a été alors épuisé à plusieurs reprises par l'éther de pétrole, à la température ordinaire, et les liquides d'épuisement, soigneusement filtrés, ont été soumis à l'évaporation, dans une capsule à extrait tarée.

La poudre épuisée par l'éther de pétrole a été de nouveau desséchée, puis épuisée par du chloroforme, dans les mêmes conditions que la première fois, et l'extrait chloroformique recueilli à part.

Le dépôt abandonné par l'éther de pétrole est blanc, d'aspect gras, quelquefois cristallisé; il se dissout dans l'alcool, l'éther, le chloroforme; enfin il donne nettement, quoique avec lenteur, les réactions de la cholestérine (réactions de Salkowski, de Burchard). Il s'agit vraisemblablement d'un éther de la cholestérine, peut-être l'oléate, ou d'un mélange de ses éthers.

Quant au résidu de l'évaporation du chloroforme, c'est une substance jaunâtre, huileuse, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone; elle renferme du phosphore, mais ne donne pas, après hydrolyse, la réaction de la choline. Elle ne paraît donc pas identique à la lécithine, mais appartient sans doute au même groupe.

La quantité de ces substances qui peut être extraite est toujours très petite; elle varie de 0,3 à 0,4 pour 1000 de la quantité d'oxyhémoglobine traitée, pour l'extrait pétrolique, et de 0,1 à 0,2 pour 1000 pour l'extrait chloroformique. On ne peut donc songer, pour le moment, à les identifier d'une façon complète.

Je me suis demandé si des cristallisations répétées n'arriveraient pas à séparer complètement l'oxyhémoglobine des substances que je viens de signaler, et qui préexistent vraisemblablement à côté d'elle dans les hématies. J'ai alors préparé, en partant d'un même échantillon de sang de cheval, des fractions d'oxyhémoglobine ayant subi successivement 1, 2, 3, 4 et 5 cristallisations.

Les cristaux obtenus directement en partant du sang étaient partagés en deux lots; l'un était immédiatement séché dans le vide, tandis que le second était dissous dans la plus petite quantité possible d'eau chauffée à 45°. La solution centrifugée était refroidie, additionnée de $\frac{1}{4}$ de son volume d'alcool, et maintenue à 0°. La seconde cristallisation obtenue était alors traitée comme la première, et ainsi de suite.

Dans ces conditions, la proportion de substances solubles dans l'éther de

pétrole, qui était de 0,40 pour 100 dans la première fraction, est tombée à 0,25 pour 100 dans la deuxième, à 0,18 pour 100 dans la troisième; elle reste voisine de 0,20 pour 100 dans les deux suivantes. Quant aux substances solubles dans le chloroforme, leur teneur n'a diminué que faiblement de 0,16 pour 100 pour la première cristallisation, elle est passée à 0,10 pour 100 pour la cinquième. Il ne paraît donc pas possible de préparer de l'oxyhémoglobine complètement exempte de ces produits par simple cristallisation, même répétée.

Le mode de préparation paraît avoir une influence sur la quantité de matière entraînée par l'oxyhémoglobine pendant sa cristallisation. Des globules de sang de cheval, bien lavés, ont été divisés en deux parts : l'une a été hémolysée au moyen d'éther et d'eau, selon le procédé anciennement indiqué par Hoppe-Seyler; l'autre au moyen d'eau chaude seulement. Les cristaux provenant du liquide qui avait été agité avec l'éther abandonnent aux dissolvants, éther de pétrole et chloroforme, un peu plus de substance que ceux qui proviennent des globules simplement hémolysés par l'eau. Ce fait, qui semble imprévu, paraît cependant susceptible d'une explication : le liquide saturé d'éther se charge probablement d'une quantité plus grande de matériaux empruntés aux globules que ne le fait l'eau pure; les cristaux formés dans ce liquide entraînent par suite une proportion plus élevée de ces matériaux.

Je me propose de rechercher si les corps dont je viens de signaler la présence dans les cristaux d'oxyhémoglobine exercent une influence sur les propriétés de cette dernière.

GÉOLOGIE. — *Les facies de la formation marine stampienne, dans le bassin de l'Aquitaine.* Note ⁽¹⁾ de M. G. VASSEUR, présentée par M. Michel Lévy.

Les dépôts stampiens du bassin de l'Aquitaine offrent divers facies dont la répartition est intéressante à considérer, au point de vue paléogéographique.

On peut distinguer, en premier lieu, le *calcaire marin à astéries* et les *mollasses d'eau douce de l'Agenais*, qui appartiennent à la même époque ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Présentée dans la séance du 8 mai 1911.

⁽²⁾ Ce synchronisme a été démontré par Tournour en 1867 (*Bul. Soc. géol. de Fr.*, 2^e série, t. XXIV, Tableau, p. 448, et *loc. cit.*, 1869, p. 1012).

Vers le N, le calcaire à astéries prend les caractères d'un dépôt littoral. Les mollasses de l'Agenais se développent principalement à l'Est et au Sud-Est, où elles occupent une étendue considérable, dans le Quercy, l'Albigeois, le Castrais et le Pays toulousain.

Nous avons montré que cette formation argileuse et sableuse passe latéralement aux calcaires lacustres de Monbazillac, de Cieurac, de Cordes et de Briatexte ⁽¹⁾. Les levés que nous avons exécutés avec la collaboration de MM. Blayac et Repelin, pour le Service de la Carte géologique (feuilles de Libourne et de La Réole), ainsi que nos dernières études relatives à la feuille de Villerséal, nous ont permis de saisir dans le détail les modifications de facies que nous venons de mentionner. Nous nous occuperons, dans la présente Note, de la délimitation et de la variation des facies marins.

Le calcaire à astéries, représenté dans le Médoc, le Blayais et les plateaux situés au nord de la Dordogne, acquiert une grande puissance dans l'Entre-deux-Mers. Il affleure encore, à la faveur des érosions, au sud de la Garonne, mais il disparaît, en s'abaissant au Sud-Ouest et au Sud, sous des formations géologiques d'âges plus récents.

Ce terrain, développé sur la rive droite de la Dordogne (30^m à 40^m), s'amincit vers le Nord, où il se charge de graviers et passe à une zone de poudingues ferrugineux (La Ruscade, la Poujade et Saint-Savin) ⁽²⁾.

Entre l'Isle et la Dordogne, nous avons constaté des modifications de facies, concordant avec les précédentes. Au Nord, la butte de Puynormand (112^m) est formée de marnes stampiennes à Bryozoaires; vers l'Est on retrouve, sur les coteaux de Carsac, Genduffe et Mouthe, des lambeaux du même terrain, constitués par des grès grossiers, renfermant des vestiges de fossiles marins; enfin dans les hauteurs de Monfaucon (nord du Fleix), nous avons observé le passage latéral du Stampien marin aux *sables du Périgord*.

Au sud de la Dordogne (feuille de La Réole), le calcaire à astéries est recouvert, sur de grandes étendues, par les mollasses de l'Agenais. Le dépôt marin offre fréquemment, à la base, une assise calcaire ou marneuse, renfermant *Ostrea longirostris* Lk. et *O. cf. cyathula* Lk. Les mollasses d'eau douces s'amincissent vers l'Ouest au fur et à mesure que les sédiments marins deviennent plus épais; elles disparaissent enfin dans les plateaux situés au nord de la Garonne, en aval de Loupiac ⁽³⁾.

(1) Carte géologique au $\frac{1}{500000}$; feuilles de La Réole, Cahors, Albi et Toulouse.

(2) REPELIN, *Serv. Carte géol. Comptes rendus des collab.*; campagnes 1901-1902 et 1903-1904.

(3) M. REPELIN, Feuille de La Réole.

C'est en avançant vers l'Est, à partir de l'Entre-deux-Mers, qu'on observe les plus intéressantes modifications des dépôts stampiens. Le calcaire à Astéries diminue d'épaisseur et se charge progressivement de sable, pour passer latéralement à la molasse. Le changement de faciès atteint successivement, de haut en bas, les diverses assises de la formation marine, et c'est ainsi que vers Beaupuy, au nord de Marmande, on constate que les couches marines inférieures, devenues sableuses, sont en même temps les plus étendues.

Des changements semblables se montrent suivant une ligne passant au voisinage d'Auriac et de Margueron, mais à l'Est, l'assise inférieure du Stampien n'est plus représentée, sous les mollasses de l'Agenais, que par des marnes et des argiles à huîtres (*O. longirostris*, *O. cf. cyathula*), dont nous préciserons les limites ⁽¹⁾.

Ce dépôt apparaît sur la feuille de la Réole, et s'étend principalement dans la région nord-ouest de la feuille de Villereal. Il affleure sur le pourtour des hauteurs de Sausignac, Gageac, Thenac et Monbos, dans le plateau de Monbazillac, et atteint au Sud-Est la route de Limoges à Barèges (métairie de la Verdaugie).

Les marnes à *Ostrea* passent latéralement au Sud à une zone de calcaire blanc, sans fossiles, qui apparaît à l'Est, près de Colombier, et s'étend vers Bouniague et Mescoules, en se confondant, à la partie supérieure, avec le calcaire lacustre de Monbazillac.

La limite méridionale des dépôts saumâtres offre une direction générale SO, formant un angle aigu avec la ligne de rivage, suivie au nord du bassin.

La vallée de Lescouroux nous montre les marnes à huîtres affleurant depuis Sainte-Innocence, jusque dans les hauteurs de Soumensac.

L'assise fossilifère se perd au Sud entre Sainte-Eulalie, Eymet et Saint-Sulpice, mais on la retrouve au Sud-Ouest, dans la vallée du Dropt, au nord même d'Allemands.

La limite des eaux salées, dans cette partie du bassin, ne se révèle plus que par la disparition des huîtres dans la molasse inférieure; elle traverse les hauteurs de Cambes, se continue vers La Chapelle, et rencontre la vallée de la Garonne au nord-nord-est de Marmande; mais à mesure que le golfe s'élargit à l'Ouest, les dépôts inférieurs de l'étage subissent une dernière modification.

Les sédiments vaseux de la partie orientale du bassin sont, en effet, progressivement remplacés par des couches généralement sableuses, et l'on observe, dans ce dépôt, une faunule marine (*Amphiope Agassizi*, *pectens*, *Bryozoaires*, etc.), qui s'appauvrit jusqu'à disparaître à l'Est, dans les mollasses de l'Agenais.

La limite que nous avons tracée, passe sur la rive gauche de la Garonne,

(1) Des sables fins, plus ou moins argileux, sont parfois intercalés dans ces marnes.

entre Meilhan et Marcellus (1), où les mollasses de l'Agenais reposent directement sur le Sannoisien.

La région des Landes, que nous atteignons maintenant, ne nous permet pas de poursuivre nos observations vers le Sud et le Sud-Ouest. Le Stampien marin disparaît rapidement sous les mollasses de l'Agenais et l'étage, en son entier, recouvert ensuite d'un épais manteau de sédiments plus récents, ne revient au jour que dans la Chalosse.

GÉOLOGIE. — *Sur la faune à goniatites du Carbonifère inférieur et du Dévonien supérieur trouvée en Nouvelle-Zemble.* Note de M. V. ROUSSANOF, présentée par M. A. Lacroix.

Pendant l'été de 1910, j'ai dirigé une expédition organisée par M. Sosnovsky, gouverneur d'Arkhangel (Russie), avec le concours de M. Maslenikow qui nous a donné un bateau. S. A. S. le Prince de Monaco nous a fourni très obligeamment des instruments océanographiques.

Nous avons doublé l'extrême nord de la Nouvelle-Zemble, malgré les banquises, et nous sommes revenus par la mer de Kara et le détroit Matschkin Char.

J'ai étudié, au Muséum d'Histoire naturelle, chez M. Boule, et à la Sorbonne, chez M. Haug, une partie des fossiles rapportés par cette expédition du nord de la Nouvelle-Zemble.

Dans l'île Berkh, par 75°52' latitude nord et 58°50 longitude est de Greenwich, M. Ivanoff, zoologiste de l'expédition, a recueilli *Glyptoceras sphaericus* Mart., et j'ai trouvé moi-même les espèces suivantes :

Glyptoceras striatus Sow., *G.* cf. *platylobus* Phill., *G.* cf. *mutabile* Phill., *Orthoceras* cf. *incomitatum* M'Coy., *Phillipsia Eichwaldi* Fisch., *Productus comoides* Sow., *P. punctatus* Mart., *P. pustulosus* Phill., *P. striatus* Fisch., *P. ermineus* De Kon., *P. giganteus* Mart., *P. latissimus* Sow., *P. mamatus* Keyser., *P. semireticulatus* Mart., *P. concinnus* Sow., *P. sulcatus* Sow., *P. æquicostatus* Shum., *P. mongolicus* Dien., *P. tortilis* M'Coy., *P. acuarius* De Kon., *P. mesolobus* Phill., *Marginifera longispina* Sow., *Martinia glabra* Mart., *M. rhomboidalis* M'Coy., *Spirifer* cf. *rotundus* Sow., *Rhynchonella pleurodon* Phill., *Terebratula sacculus* Mart., *Pecten depilis* M'Coy., *Enomphalus planorbis* De Kon., *E. pileopsides* Phill., *Bellerophon obsoletus* M'Coy., *B. tenuifascia* Sow., *Lithostrotion jonceanum* Flem.

(1) Feuille de la Réole. Levers de M. Repelin.

Tous ces fossiles se trouvent dans une bande de calcaire gris qui occupe la région centrale et la plus élevée (180^m) de l'île Berkh.

Cette faune comprend les fossiles les plus caractéristiques de l'étage dinantien supérieur (Viséen); mais on remarquera que les fossiles carbonifères sont associés à quelques représentants du Dévonien supérieur.

Dans l'île Litschutin, voisine de l'île Berkh, j'ai pu reconnaître des espèces dévoniennes : *Atrypa reticularis* Linn et *Spirifer Verneuili* associées à *Orthis resupinata* Mart., à des coraux et des Crinoïdes indéterminables.

Une coupe de l'île Berkh, dirigée du NO au SE, montre la succession des couches suivantes :

- 1° Calcaire gris, non fossilifère, rempli de veines de calcite (épaisseur 500^m).
- 2° Calcaire gris à Goniatites et Productidés, que je considère comme dinantien (épaisseur plus de 800^m).
- 3° Schiste argileux non fossilifère (200^m à 300^m).

Le détroit qui sépare l'île Berkh de l'île Litschutin a 1400^m de large.

Voici la coupe de l'île Litschutin dirigée du NO au SE, comme le prolongement de la coupe précédente :

- 1° Conglomérats et grès sans fossiles.
- 2° Calcaire noir dévonien à *Atrypa reticularis*.
- 3° Schiste vert sans fossiles.

La direction des couches dans les îles Berkh et Litschutin est du SO au NE. Le plongement de ces couches est SE. Or la série paraît renversée, car les couches les plus anciennes recouvrent les couches plus récentes : Dévonien sur Carbonifère.

Le plongement des couches à l'Est et au Sud-Est, le plus fréquent en Nouvelle-Zemble, semble indiquer que les mouvements orogéniques se sont faits de l'Est vers l'Ouest, c'est-à-dire que les couches ont été poussées du bord du continent sibérien au large de l'océan Glacial.

En dehors de l'île Berkh, j'ai fait des observations sur d'autres points de la Nouvelle-Zemble.

J'ai trouvé des formations coralligènes du Dévonien sur les côtes orientales, près de la mer de Kara. Dans la presqu'île Cinq-Doigts j'ai recueilli : *Alveolites suborbicularis* Lam., *Favorites Hamiltone* Hall, avec des espèces nouvelles de Brachiopodes.

L'extrême nord de la Nouvelle-Zemble, au cap du Désir, est composé de conglomérats. J'ai pu constater qu'une partie de ces conglomérats renferment des fragments arrondis de *Favosites fidelis* Barr. Donc l'âge de la formation des conglomérats n'est pas antérieur au Dévonien.

Au sud-ouest de la Nouvelle-Zemble, dans le golfe Belouchia, j'ai recueilli en 1909 *Glyphioceras* cf. *diadema* Goldf. Plus au Sud, dans le golfe Propaschaïa, les Samoyèdes, sur mes indications, m'ont apporté des fossiles très intéressants du Dévonien supérieur : *Tornoceras simplex* Buch, *Timanites acutum* Keyser, *Orthoceras* cf. *peleus* Barr., *Bactrites subflexosus* Keyser, *Cyrtoceras* cf. *obliquum* Foord, *Platyostoma lineata* Conrad, *Pleurotomaria* cf. *baschkirica* Tschern. Tous ces fossiles sont parfaitement conservés; ils présentent un faciès bathyal très analogue à celui du Domanik du Timan.

La mer du Dévonien supérieur devait aller du Timan en Nouvelle-Zemble. Une pareille communication semble avoir existé pendant le Carbonifère inférieur entre la Nouvelle-Zemble et la mer de l'Europe occidentale (Visé, Yorkshire, etc.).

L'expédition que je prépare pour juillet prochain a pour but l'exploration de la partie sud de la Nouvelle-Zemble et en particulier du golfe Propaschaïa dont la faune à Goniatites du Timan est si intéressante.

L'intérieur de l'île nord de la Nouvelle-Zemble est recouverte par une calotte glaciaire continue. L'étude des dépôts morainiques arrachés au cimes isolées de l'intérieur du pays peut donner des renseignements importants sur la géologie des régions inaccessibles. Par exemple, dans les dépôts morainiques des golfes de Barentz, Krestovaïa, Machiguina, Arkhangelskaïa et de la presqu'île Amirauté, on trouve des blocs erratiques avec *Productus transversalis* Tschern., *P. pseudomedusa* Tschern., *P. timanicus* Stück., cette dernière espèce est la plus abondante.

Il semble que la faune de ces blocs prouve l'existence d'une longue bande, probablement puissante, des terrains permocarbonifères, cachés sous la glace à l'intérieur de la Nouvelle-Zemble.

A 5 heures, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 6 heures.

G. D.

ERRATA.

—

(Séance du 18 avril 1911.)

Note de M. *Ph. van Tieghem*, Place des Triuracées dans la classe des Monocotyles :

Page 1043, ligne 18, *au lieu de* Par là, en effet, elles se montrent voisines des Métadiodées, *lire* Par là, en effet, elles se montrent des Métadiodées.

(Séance du 1^{er} mai 1911.)

Note de M. *Oechsner de Coninck*, Détermination du poids moléculaire de l'oxyde uraneux :

Page 1179, ligne 16, *au lieu de* $\text{UO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$, *lire* $\text{UO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$.

(Séance du 8 mai 1911.)

Note de MM. *A. Michel Lévy* et *A. Lacroix*, Les matériaux des éruptions explosives rhyolitiques et trachytiques du volcan du Mont-Dore :

Page 1204, ligne 6, *au lieu de* est mise en évidence, *lire* est mise en relief.

